

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Григорьева Оксана Петровна

**Иодаты и иодат-фториды металлов: синтез, кристаллохимические особенности,
нелинейно-оптические свойства**

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, Долгих Валерий Афанасьевич

Москва – 2025

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Введение | 4 |
| 1. Обзор литературы | 8 |
| 1.1. Нелинейно-оптические явления в кристаллических телах | 8 |
| 1.2. Основные структурные особенности иодатов | 11 |
| 1.3. Иодаты ЩМ – М(III) | 36 |
| 1.4. Иодаты $AM^{III}(IO_3)_4$ ($A = \text{ЩМ}, Ag; M^{III} = Ga, In, Mn^{III}, Au^{III}$)..... | 39 |
| 1.5. Обзор отдельных соединений исследуемого типа..... | 45 |
| 1.6. Кристаллохимические особенности иодат-фторидов металлов | 49 |
| 1.7. Методы синтеза иодатов | 60 |
| 1.7.1. Гидротермальный метод | 61 |
| 1.7.2. Метод испарения растворителя..... | 63 |
| 1.7.3. Механохимический синтез | 64 |
| 1.7.4. Синтез с использованием гексагидрата кислого иодата алюминия | 66 |
| 1.8. Некоторые выводы из обзора литературы и конкретизация постановки задачи работы..... | 67 |
| 2. Экспериментальная часть | 69 |
| 2.1. Исходные реактивы и прекурсоры | 69 |
| 2.2. Синтез образцов..... | 70 |
| 2.2.1. Методика проведения гидротермального синтеза | 70 |
| 2.2.2. Синтез иодатов РЗЭ-натрия..... | 70 |
| 2.2.3. Гидротермальный синтез фаз в системе РЗЭ-калий | 73 |
| 2.2.4. Синтез иодатов ЩМ- скандия (где ЩМ = Rb, Cs) | 73 |
| 2.2.5. Синтез иодатов и иодат-фторидов Се-ЩМ ($M = Rb, Cs$)..... | 77 |
| 2.2.6. Синтез иодатов и иодат-фторидов M^{IV} -ЩМ ($M^{IV} = Zr, Hf; M = Rb, Cs$)..... | 81 |
| 2.2.7. Тестирование методов метатезиса и синтеза с флюсом для получения иодат-фторидов металлов | 82 |
| 2.3. Методы исследования образцов | 86 |
| 2.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция..... | 86 |
| 2.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов | 86 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.4. Термический анализ | 87 |
| 2.3.5. ИК спектроскопия | 87 |
| 2.3.6. Спектроскопия ЯКР ^{127}I монокристаллов | 87 |
| 2.3.7. Измерения интенсивности сигнала ГВГ | 88 |
| 3. Результаты и их обсуждение | 88 |
| 3.1. Поисковый синтез и диагностика новых фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ | 88 |
| 3.2. Поиск иодатов калия – РЗЭ | 100 |
| 3.3. Поиск иодатов РЗЭ-ЩМ с крупными ЩМ | 101 |
| 3.3.1. Поиск иодата Cs-Sc | 101 |
| 3.3.2. Поиск иодатов Rb-Sc | 105 |
| 3.4. Поисковый синтез иодатов, иодат-фторидов Ce(IV) | 111 |
| 3.4.1. Новый иодат-фторид $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ | 116 |
| 3.5. Синтез иодатов с флюсом | 123 |
| 4. Заключение | 129 |
| 5. Результаты и выводы | 131 |
| 6. Список литературы | 132 |
| 7. Приложения | 148 |
| Благодарности | 167 |

Введение

Актуальность темы исследования. Интенсивное развитие информационных технологий, обеспечивающих сбор, хранение, обработку, передачу информации, породило острую потребность в создании кристаллических источников лазерного излучения, способных эффективно функционировать в широком спектральном интервале, включая УФ диапазон. Принципиальное решение этой проблемы – трансформация излучения действующих источников в излучение заданного диапазона длин волн посредством эффекта второй оптической гармоники (ГВГ) в нелинейно-оптических (НЛО) кристаллах.

Отсюда в качестве одной из наиболее актуальных проблем неорганической химии выдвигается задача создания научных основ дизайна и синтеза соединений, обладающих перспективными нелинейно-оптическими свойствами.

Строго обязательным кристаллохимическим требованием возникновения таких свойств в кристаллах является их принадлежность к нецентросимметричной (НЦС) пространственной группе. С этих позиций в число наиболее перспективных систем для поиска искомых фаз входят иодатные производные, поскольку их кристаллохимические особенности обуславливают большую долю среди них нецентросимметричных структур [1]. Иодаты металлов обладают оптической прозрачностью до 12 мкм, характеризуются устойчивостью к окружающей среде и воздействию лазерного излучения. На примере некоторых иодатных кристаллов уже экспериментально продемонстрирована их способность генерировать сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности [2]. Кроме того, возможность замены иодат-ионов на фторид ионы открывает перспективы расширения структурного многообразия этих фаз и сдвига их оптической прозрачности в УФ сторону [3].

Известно уже довольно много простых иодатов, однако перечень сложнокатионных иодатов пока не очень велик и требуется его дальнейшее расширение для выявления в этом классе фундаментальной взаимосвязи «состав-структура-НЛО свойство» как базовой основы целенаправленного дизайна и синтеза кристаллов с заданными характеристиками. Поэтому формирование широкого систематизированного комплекса эмпирических структурных и физико-химических характеристик фаз этого семейства путем поиска, целенаправленного синтеза и диагностики новых иодатов металлов составляет краеугольный камень решения проблемы установления указанной взаимосвязи.

Все изложенное предопределяет актуальность заявленной темы исследования.

Целью настоящей работы является поиск, синтез, определение и сравнение структур, нелинейно-оптическая характеристика сложных иодатов металлов как основа выявления взаимосвязи «Состав-структура-НЛО свойство» в семействах иодатов

щелочных металлов – редкоземельных элементов (ЩМ-РЗЭ) с учетом того, что при одинаковом составе и различных условиях синтеза у фаз могут образовываться разные структуры и формироваться разные НЛО свойства.

Достижение указанной цели предполагает выполнения следующих задач:

- Поисковый гидротермальный синтез фаз в системах смешанных иодатов лантаноидов - натрия/калия и рубидия/цезия.
- Поисковый гидротермальный синтез фаз в системах иодатов/иодат-фторидов Ce(IV), Zr(IV), Hf(IV) - рубидия/цезия, тестирование различных методов введения фтора в состав иодатов.
- Установление структуры новых полученных фаз.
- Определение термической устойчивости новых иодатов и иодат-фторидов.
- Диагностика НЛО характеристик синтезированных фаз.

Научная новизна работы. В данной работе нами впервые получены и охарактеризованы новые фазы $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$), $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$, $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, KNHfF_5 , $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$. Все фазы были получены гидротермальным методом, кроме $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, полученного раствор-расплавным методом. Предложен модифицированный метода синтеза фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ для $\text{Ln} = \text{La-Tb}$, Ho-Lu . Выявлена зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники, генерируемые этими соединениями от размера частиц, которая связывается с природой соответствующего РЗЭ и является следствием теории анионных групп.

Установлены кристаллические структуры новых соединений на основе монокристалльных рентгенодифракционных данных. Определена область оптической прозрачности с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и термостабильность указанных выше фаз. На основе рентгеноструктурного анализа (РСА) с привлечением метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) определена структура $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$. Проведены измерения генерации второй гармоники $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$), $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$, из которых следует вывод, что фазы относятся к соединениям с высоким сигналом ГВГ.

Полученные данные позволили завершить характеризацию фаз в семействе $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ и начать формирование семейства фаз типа $\text{A}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{M} = \text{РЗЭ}$) и $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$), очертить взаимосвязь «состав – структура – НЛО характеристики» в классе иодатов ЩМ -РЗЭ.

Практическая и теоретическая значимость работы. Полученные в работе данные расширяют представления о химии иодатов и иодат -фторидов ЩМ-РЗЭ и вносят

вклад в создание и усовершенствование научных основ направленного синтеза новых иодатов и иодат-фторидов с заданными НЛО характеристиками, что позволит разрабатывать и создавать перспективные нелинейно-оптические материалы.

Кристаллические структуры, полученные и решенные в ходе работы, депонированы в международную базу данных ICSD и доступны для использования в качестве справочной информации.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00702.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый метод синтеза, состоящий в использовании в качестве модификатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, позволил получить новые соединения $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$, наряду с известными $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La-Ce, Nd-Gd, Dy-Lu}$). Выявлена тенденция возрастания величин эффективных нелинейно-оптических коэффициентов данных соединений с увеличением ионного радиуса Ln .
2. Установлена возможность частичной замены иодатных групп в фазах типа $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Cs}$) фторид анионами, что позволяет с учетом литературных данных выдвинуть гипотезу о существовании семейства иодат-фторидных фаз общего состава $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ с $x = 0 - 2$, где $\text{A} = \text{ЩМ}$.
3. Иодаты крупных ЩМ $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ формируют разные политипы со схожим алгоритмом построения: трехчленные ансамбли из двух октаэдров ScO_6 и одного полиэдра ЩМ, сшиваемых иодатными группами в каркас. Эти результаты, а также литературные данные, приводят к выводу о существовании подсемейства кислых двухкатионных иодатов общего состава $\text{A}_2\text{HM}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{ЩМ}, \text{M} = \text{In, Sc}$).
4. Применение нами нетрадиционного синтетического метода получения иодатов с использованием флюса позволило получить кислый иодат $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, который изоструктурен фазам $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$. В основе структуры $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ находятся деформированные квадратные антипризмы LnO_8 , связанные в каркас иодатными мостиками.
5. Как $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, так и $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ обладают нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами, однако в первом семействе фаз эти свойства проявляются значительно сильнее.

Высокая степень достоверности обеспечивается широким спектром современных физико-химических методов анализа, использованных для характеристики полученных соединений, включая рентгеновскую дифракцию, ИК-спектроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, растровую электронную микроскопию, термический анализ и измерения генерации второй гармоники.

Результаты, полученные в работе с помощью этих методов, воспроизводимы, а также были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены в докладах на научных конференциях.

Публикация и апробация работы. Основные результаты по теме указанной работы нашли отражение в 6 публикациях – все в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ по специальности и отрасли наук. В 6 тезисах докладов, представленных на конференциях всероссийского и международного уровня, проходивших в Москве, Красновидово, Санкт-Петербурге:

- Международная научная конференция «Ломоносов» (2022, 2023, 2024 г.);
- Конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (2022, 2023 г.);
- Международная конференция «Менделеев 2024» (2024 г.).

Личный вклад соискателя. Все научные результаты получены непосредственно автором или при его участии. Соискатель участвовал в постановке цели и задач данной работы. Им проведены анализ и систематизация литературных данных и планирование экспериментальной работы. Соискатель осуществил синтез, физико-химическую диагностику изучаемых соединений, интерпретацию экспериментальных результатов, полученных методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА), ИК-спектроскопии, ЯКР-спектроскопии, измерения генерации второй гармоники. Автор активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и представлении на научных конференциях.

Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: к.х.н. Верченко В.Ю. (проведение рентгенофазового анализа (РФА)), к.х.н. Халания Р.А. (проведение РФА), д.х.н. Лысенко К.А. (проведение РСА), д. ф-м. н. Стефановича С.Ю. (измерение интенсивности сигнала ГВГ), к.х.н. Шестимеровой Т.А., к.х.н. Тафеенко В.А. (проведение РСА), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (проведение термического анализа), Маханёвой А.Ю. (проведение элементного анализа), сотрудника геологического факультета МГУ д.х.н Шванской Л.В. (проведение РСА) и сотрудников физического факультета МГУ д. ф-м. н. Гиппиуса А.А. (исследование методом ЯКР), д. ф-м. н. Кравченко Э.А (исследование методом ЯКР).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 103 рисунка и 43 таблицы. Список литературы включает 196 наименований.

1. Обзор литературы

1.1. Нелинейно-оптические явления в кристаллических телах

При прохождении световой волны через кристалл происходит поляризация, характеризуемая вектором поляризации P . Взаимодействие кристалла со светом зависит от амплитуды электрического поля E в световой волне. Отклик среды соразмерен величине электрического поля в случае, когда она меньше внутриатомных электрических полей: $P = (\epsilon_0 \chi)E$, следовательно, для изотропной среды описывается формулой:

$$P = \epsilon_0 \chi(1)E \quad (1)$$

где ϵ_0 - электрическая постоянная; χ - безразмерная линейная восприимчивость среды, зависящая от свойств материала.

Ситуация меняется при использовании лазеров с мощным когерентным излучением. Это создает условия генерации оптического поля с напряженностью, сопоставимой с напряженностью внутриатомного поля. При таких обстоятельствах линейная зависимость между поляризацией и действием светового поля нарушается, и поляризация может быть описана рядом:

$$P(E) = \epsilon_0 [\chi(1)E + \chi(2)E^2 + \chi(3)E^3 + \dots + \chi(m)E^m + \dots] \quad (2),$$

Коэффициенты $\chi(m)$ с $m \geq 2$ в уравнении (2) называются нелинейными восприимчивостями m -го порядка и также зависят от свойств кристалла.

В случае, когда внешнее поле является монохроматической волной с частотой ω и волновым вектором $k = \omega/c n(\omega)$, где c - скорость света, и амплитудой A_0

$$E = A_0 \cos(\omega t - kz) \quad (3),$$

линейный отклик среды или первый член разложения в уравнении (2) означает переизлучение волны на той же частоте и может быть переписан как $P = \chi \cos(\omega t - kz)$, а разложение поляризации (2) примет вид:

$$P = \chi(2)E^2 = \chi(2)A_0^2 \cos^2(\omega t - kz) = \chi(2)\frac{A_0^2}{2} + \chi(2)\frac{A_0^2}{2} \cos 2(\omega t - kz).$$

Второй член показывает генерацию света с удвоенной частотой 2ω , что схематически указано на рисунке 1.

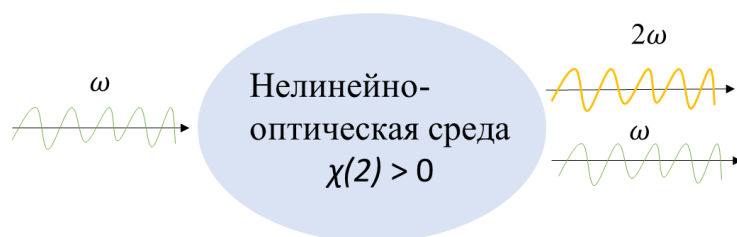


Рис. 1. Схематическое изображение преобразования частоты в нелинейной среде.

При анализе последующих членов разложения (2) выясняется, что нелинейный отклик среды порождает поляризацию с гармоническими составляющими с частотами 3ω , 4ω и т.д. Однако их вклад уменьшается с ростом порядка, поскольку величины нелинейных восприимчивостей $\chi(m)$ убывают с увеличением m . Следовательно, первые члены разложения (2) наиболее значимы и вносят наибольший вклад в нелинейный оптический эффект среды. Между тем, в centrosymmetric средах $\chi(2) = 0$, что препятствует возникновению генерации света четных гармоник в таких кристаллах [4-6].

Эмпирически эффект генерации второй оптической гармоники (ГВГ) установили Франкен и его коллеги [7] в 1961 году. Они в своем эксперименте (рисунок 2) сфокусировали луч рубинового лазера ($\lambda = 694,3 \text{ нм}$) на поверхности кристалла кварца и обнаружили в спектре выходящего излучения компоненту с удвоенной частотой ($\lambda = 347,15 \text{ нм}$).

Открытие явления ГВГ привело к активному изучению этой области учеными и созданию высокоэффективных удвоителей частоты лазерного излучения и каскадных умножителей на более высокие гармоники, широко используемых в квантовой электронике.

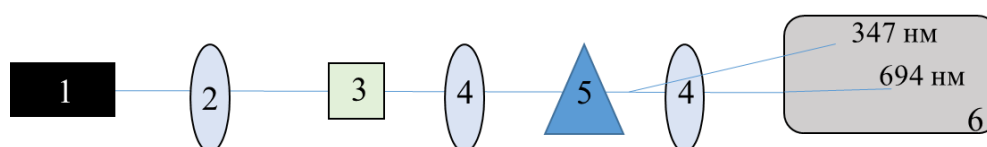


Рис. 2. Общая схема экспериментов по ГВГ. 1 - источник лазерного излучения, 2 - фокусирующая линза, 3 - исследуемый материал, 4 - коллиматорные линзы, 5 - призма, 6 - фотопластинка (экран).

Для этих целей используются различные материалы, такие как фосфаты (KH_2PO_4 , $KTiOPO_4$), бораты ($\alpha-BaB_2O_4$, LiB_3O_5), ниобаты ($LiNbO_3$), халькогениды металлов ($AgGaS_2$,

AgGaSe₂) (табл. 1) [8-11]. Среди них – KH₂PO₄, SiO₂ имеет низкий d_{эфф}, но довольно широко используется в сравнительных целях.

Связь между d_{эфф} и нелинейной восприимчивостью описывается выражением:

$$d_{эфф} = \sum_{i,j,k} \hat{u}_i \chi_{ij k}^{(2)} \hat{v}_j \hat{w}_k,$$

где $\chi_{ij k}^{(2)}$ – это тензор нелинейной-оптической восприимчивости второго порядка; $\hat{u}, \hat{v}, \hat{w}$ векторы поляризации падающего и генерируемого света в кристаллической решетке; i, j, k — индексы, соответствующие направлениям поляризации в кристалле.

Расчет d_{эфф} производится по формуле:

$$\langle d_{эфф} \rangle / d_{11}(\text{SiO}_2) = A [I_{2\omega} / I_{2\omega}(\text{SiO}_2)]^{1/2}$$

Где значение $d_{11}(\text{SiO}_2) = 0.364$ пм/В – коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости кварца. A обозначает выражение, включающее n – показатель преломления тестируемого материала и кварца:

$$A = \text{Const}(n + 1)^3 / (n_{\text{SiO}_2} + 1)^3$$

Таблица 1. Наиболее известные ГВГ кристаллы, используемые на практике.

| Кристаллы | Коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости | Источник |
|---|--|----------|
| BiB ₃ O ₆ | d _{эфф} = 3.70 пм/В | [12] |
| LiNbO ₃ | d _{эфф} ~ 16 пм/В | [12] |
| β-BaB ₂ O ₄ (BBO) | d _{эфф} ~ 1.4–1.8 пм/В | [12] |
| KTiOPO ₄ | d _{эфф} = 1.05 пм/В | [13] |
| KH ₂ PO ₄ | d _{эфф} = 0.26 пм/В | [14] |
| LiB ₃ O ₅ | d _{эфф} = 1.02 пм/В | [15] |

Но их характеристики (табл. 1) не всегда удовлетворяют конкретным предъявляемым требованиям, а недостатки, такие как гигроскопичность, узость области оптической прозрачности, низкий порог лазерного повреждения, ограничивают их применение [16-19]. Нелинейно-оптические материалы классифицируются по диапазонам прозрачности – глубокий ультрафиолетовый, ультрафиолетовый, видимый ближний инфракрасный, средний и дальний инфракрасный. Наличие такого разделения стимулирует поиск новых подходящих фаз среди различных химических соединений.

В итоге кристаллы, используемые в области НЛО, должны обладать нецентросимметричной структурой, генерировать сигнал второй оптической гармоники

высокой интенсивности, удовлетворять условию фазового согласования, иметь широкую область оптической прозрачности и высокий порог лазерного повреждения.

С этих позиций как перспективный класс для поиска искомых структур может трактоваться семейство иодатов металлов [1, 2, 20], структурным элементом которых являются анионы IO_3^- , где атом иода обладает неподеленной электронной парой. Эта особенность способствует кристаллизации иодатов в нецентросимметричных пространственных группах. А полярность иодатных групп обеспечивает эффективный нелинейно-оптический отклик в получаемых кристаллах.

К тому же важно, что иодаты металлов обладают достаточно широкой оптической прозрачностью (до 12 мкм) [21] и высоким порогом к лазерному повреждению. Это делает их пригодными для устройств, активных в ультрафиолетовом, видимом ближнем и дальнем ИК диапазонах.

Именно с этим обстоятельством связано наблюдающееся в последнее десятилетие возрождение активного интереса к этому классу соединений [2], вызванного острой потребностью в эффективных нелинейно - оптических кристаллах, способных смещать свет коммерческих лазеров на заданные длины волн в окнах прозрачности атмосферы [22]. Иодаты металлов ныне рассматриваются как один из классов неорганических соединений, наиболее перспективных в качестве «поставщика» таких кристаллов [2, 22-32]. В этой связи фундаментальную значимость приобретает проблема выявления взаимосвязи между составом, строением и функциональными возможностями различных иодатных производных ЦМ-РЗЭ.

1.2. Основные структурные особенности иодатов

Иодаты, соли иодноватой кислоты (HIO_3), представляют собой химические соединения, содержащие ион IO_3^- , в котором атом иода обладает неподеленной электронной парой. Эта геометрия обеспечивает наличие полярности ионов IO_3^- , что способствует формированию полярных структур, особенно при ориентации вдоль определённой кристаллографической оси. В IO_3^- три атома кислорода расположены по одну сторону от атома иода на расстояниях 1.78 – 1.87 Å от него, а одна из валентных электронных пар иода остаётся несвязанной, что придаёт аниону пирамидальную геометрию (рис. 3) [33, 34]. Далее мы на этой детали останавливаться не будем, поскольку она характерна для всех изучаемых структур.

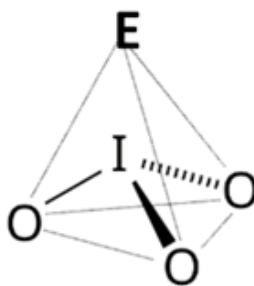


Рис. 3. Тригонально-пирамидальная конфигурация иона IO_3^- .

Такая пирамидальная геометрия группировки IO_3^- (рис. 3б) вызывает в ИК спектрах кристалла наличие четырех колебательных мод: ν_1 – валентное симметричное, ν_2 – деформационное симметричное, ν_3 – валентное антисимметричное, ν_4 – деформационное антисимметричное, при этом антисимметричные моды ν_3 и ν_4 являются двукратно вырожденными [34].

Ион IO_3^- является нелинейно-поляризуемым, что обуславливает сигнал второй оптической гармоники и с точки зрения теории анионных групп [35], основной вклад в сигнал ГВГ вносят иодат-ионы, при этом вклад катионов практически незначителен. Теория анионных групп [35] заключается в моделировании влияния групповых характеристик анионов на структуры и свойства кристаллов, особенно их НЛО активность. Она применима к сложным иодатам и другим неорганическим кристаллам для систематического объяснения взаимосвязи между их структурой и НЛО-свойствами.

Одной из особенностей рассматриваемого аниона является то, что в некоторых случаях в координационное окружение I^{+5} могут добавиться удаленные атомы О, в результате слабых взаимодействий $\text{I} \dots \text{O}$ (2.63 – 3.12 Å), достраивая пирамидальную конфигурацию до искажённого тетраэдра, тригональные пирамиды или октаэдра с координационными числами 4, 5 или 6 соответственно [36]. Кроме того, путем обобщения кислородных атомов двух таких анионов происходит формирование пентаоксида иода I_2O_5 (рис. 4), а с участием иона $[\text{IO}_4]^{3-}$ – серии полииодатных анионов (рис. 4) [34, 37-40].

Структура иодатов металлов формируется сочетанием оксидного координационного полиэдра металла и какого-либо из указанных иодатных анионов.

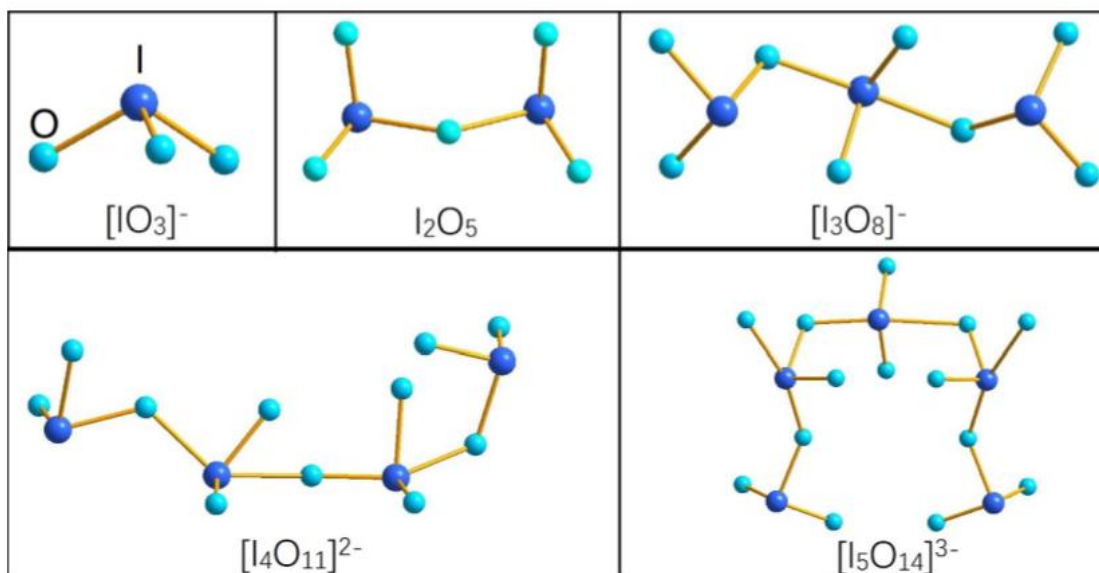


Рис. 4. Схематическое изображение иодат-иона $[\text{IO}_3]^-$, пентаоксида иода I_2O_5 и полииодатов $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$, $[\text{I}_4\text{O}_{11}]^{2-}$, $[\text{I}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ [34].

В таблице 2 [36, 37, 41-61] перечислены известные на настоящий момент однокатионные иодаты металлов с указанием пространственных групп их структур при обычных условиях и НЛО активность, без информации о производных щелочных металлов, которые будут рассмотрены отдельно, поскольку сложные иодаты этих металлов составят предмет нашего экспериментального исследования.

Производные одновалентных металлов MIO_3 немногочислены и представлены соединениями серебра и таллия. Эти фазы принадлежат разным пространственным группам (табл. 1), основу их структур составляют полиэдры металла M^{I} . В AgIO_3 октаэдры AgO_6 , связываясь между собой обобщением ребер, образуют слои, с иодатными группировками, а в TlIO_3 оксидные двенадцативершинники таллия формируют каркас, дополнительно сшиваемый иодатными анионами.

Из таблицы 2 следует, что не все изостехиометрические соединения являются изоструктурными. Большинство простейших иодатов двухвалентных катионов $\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Hg}$) формируют структуру, принадлежащую к моноклинной пространственной группе $P2_1$ (табл. 2). Однако существуют и иодаты, принадлежащие к другим пространственным группам. В ее основе (иллюстрируемой на рис. 5 на примере $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ лежит немного искаженный октаэдр $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$, оксидные лиганды для которого поставляют шесть иодатных групп (рис. 5а). Каждый координационный полиэдр металла связан через иодатные мостики с другими полиэдрами с образованием трехмерного каркаса (рис. 5б, в).

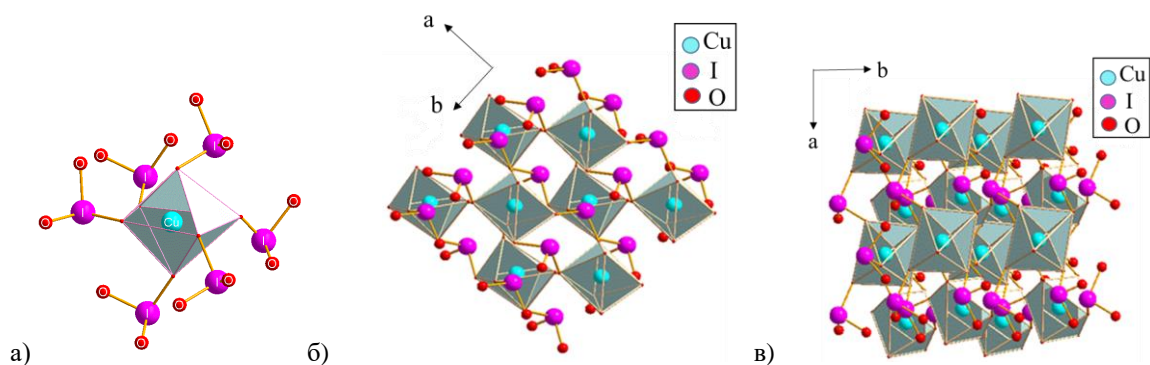


Рис. 5. а) Октаэдр CuO_6 со связанными с ним группами IO_3 ; б, в) кристаллическая структура $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ [46].

Структуры щелочноземельных иодатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_2$ принадлежат к центросимметричным (ЦС) группам моноклинной сингонии (Табл. 2). В структурах щелочноземельных металлов $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) при переходе от Ca к Ba увеличивается координационное число катионов в соответствии с ростом их ионных радиусов. Ион кальция в рассматриваемом соединении окружен семью атомами кислорода на среднем расстоянии $2.428(4) \text{ \AA}$ и одним более далеким на расстоянии $2.939(5) \text{ \AA}$. В таком случае координационный полиэдр атома кальция может толковаться как гексагональная бипирамида с сильно деформированной плоскостью (рис. 6а) [43], а координационное число бария в $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ достигает десяти (расстояния Ba-O $2.73(2) - 3.15(2) \text{ \AA}$) с образованием лигандами нерегулярного полиэдра [44]. Координационный полиэдр кальция в $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, обобщая ребра с двумя соседними, формирует зигзагообразные цепи вдоль оси a (рис. 6б). В обоих упомянутых щелочноземельных иодатах в кислородное окружение иода помимо трех ближайших атомов кислорода включаются и более удаленные (до 3.3 \AA) [43, 44], что приводит к формированию более сложных иод-кислородных полиэдров (IO_5) в соединении бария, $\text{I}(1)\text{O}_6$ и $\text{I}(2)\text{O}_7$ – в соединении кальция. Эти иод-кислородные группировки соединяют полиэдры металлов в трехмерный каркас (например, рис. 6в).

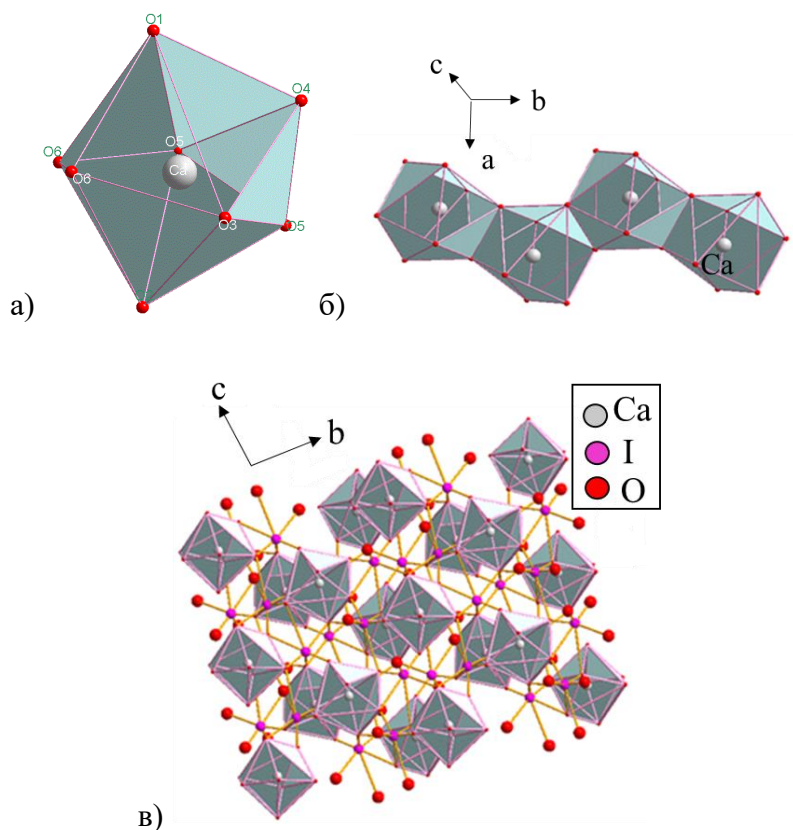


Рис. 6. Структура $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$: а) Координационный полиэдр CaO_8 ; б) цепочка из полиэдров CaO_8 ; в) каркасная структура $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ [43].

Интересен иодат свинца в таблице 2, для этого вещества известны 2 полиморфа [47, 48]. Атомы свинца в первой модификации иодата имеют оксидное окружение в форме искаженной квадратной антипризмы PbO_8 , формируемой атомами кислорода (расстояния Pb-O 2.54(13) – 2.92(16) Å) из восьми иодатных групп (рис. 7а). Искажение полиэдра связывают со стереохимической активностью неподеленной электронной пары Pb^{II} . Ее влияние на конечную структуру иодатов металлов составляет один из предметов исследования последних лет в этой области. Антипризмы PbO_8 , связываясь между собой обобществлением ребер, образует слой, обрамленный с двух сторон группировками IO_3^- . В целом структура ромбического $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ представляет собой совокупность таких слоев (рис. 7б), удерживаемых взаимодействием близко расположенных (<2.70 Å) ионов $\text{O}_3\text{I}\dots\text{O}$ и стереохимически активной электронной пары свинца [47]. В структуре триклинного $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ содержится два кристаллографически неэквивалентных атома свинца [48]. Один из них имеет кислородное окружение, схожее с только что описанным в ромбической форме (расстояния Pb-O 2.54(1) – 2.77(1) Å), другой – искаженное октаэдрическое с более короткими связями Pb-O (2.41(1) – 2.66(1) Å) [48]. Кроме того, четыре кристаллографически независимых атома иода образуют два типа кислородных полиэдров: искаженный октаэдр (IO_6) и тригональную пирамиду (IO_3). В итоге в этой

структуре возникает два типа слоев, параллельных плоскости ab : полиэдрами PbO_8 , PbO_6 и группировками IO_3 [48]. Таким образом, варьируя условия синтеза, возможно получить полиморфы одного вещества.

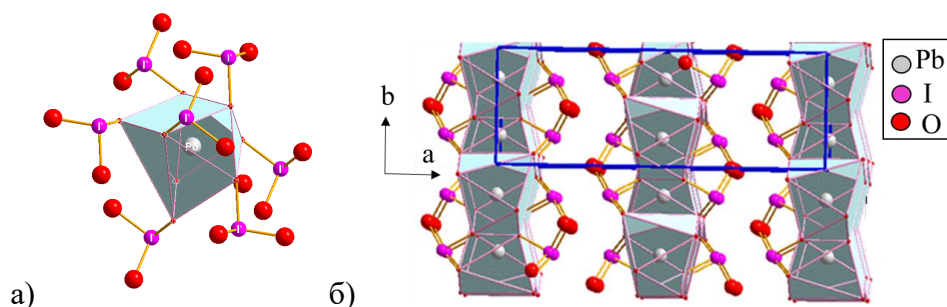


Рис. 7. Структура $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ - I: а) координационный полиэдр PbO_8 со связанными с ним иодатными группами; б) слоистая кристаллическая структура $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ - I [47].

Таблица 2. Пространственные группы иодатов металлов (кроме производных щелочных металлов) и сигнал ГВГ относительно дигидрофосфата калия – KDP (KH_2PO_4), $\alpha\text{-LiIO}_3$.

| Соединение | Пр. гр. | ГВГ | Источник |
|--------------------------------------|----------|---|------------|
| $\alpha\text{-AgIO}_3$ | $Pbc2_1$ | $6.5 \times \text{KDP}$ | [36], [62] |
| TlIO_3 | $R3m$ | не установлен | [56] |
| $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | сравним с сигналом $\alpha\text{-LiIO}_3$: $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 < \text{Mn}(\text{IO}_3)_2 < \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 < \alpha\text{-LiIO}_3 < \text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ | [45] |
| $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | | [37], [45] |
| $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | | [45] |
| $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | | [45] |
| $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | не установлен | [46] |
| $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | сопоставим с сигналом $\alpha\text{-LiIO}_3$ | [41] |
| $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1$ | сопоставим с сигналом $\alpha\text{-LiIO}_3$ | [42], [49] |
| $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ | $P2_1/n$ | - | [43] |
| $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ | $C2/c$ | - | [44] |
| $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2\text{-I}$ | $Pbcn$ | - | [47] |
| $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2\text{-II}$ | $P-1$ | - | [48] |
| $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ | $P6_3$ | сопоставим с сигналом $\alpha\text{-LiIO}_3$ | [55] |
| $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ | $R-3$ | - | [55] |
| $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ | $P2_1/n$ | - | [53] |

| | | | |
|---|----------|--|------------|
| α -Am(IO ₃) ₃ | $P2_1/n$ | - | [54] |
| β -Am(IO ₃) ₃ | $P2_1/c$ | - | [54] |
| Al(IO ₃) ₃ | $P6_3$ | не установлен | [52] |
| Fe(IO ₃) ₃ | $P6_3$ | сопоставим с сигналом α -LiIO ₃ | [50], [55] |
| Ga(IO ₃) ₃ | $P6_3$ | сопоставим с сигналом α -LiIO ₃ | [55] |
| Tl(IO ₃) ₃ | $R-3$ | - | [51] |
| Sn(IO ₃) ₄ | $P-1$ | - | [57] |
| Zr(IO ₃) ₄ | $P4/n$ | - | [58] |
| Ce(IO ₃) ₄ | $P4_2/n$ | - | [59], [60] |
| Ce(IO ₃) ₄ | $R3c$ | 0.9×KDP | [61] |

В основе строения изоструктурных иодатов $M^{III}(\text{IO}_3)_3$ (группа $P6_3$, табл. 2) лежат искаженные октаэдры MO_6 , которые, связываясь с соседями мостиковыми IO_3 – группами, формируют каркасную полярную структуру (рис. 8). В $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ [52] каждая IO_3 – группа связана с двумя полиэдрами металла двумя кислородными атомами.

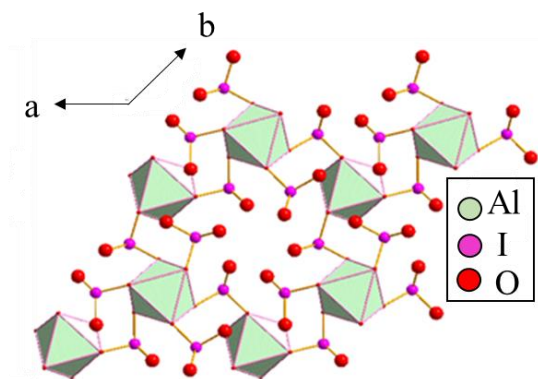


Рис. 8. Кристаллическая структура $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ [45].

Иодаты с катионами $M^{(IV)}$ состава $M(\text{IO}_3)_4$, подобно производным $M^{(I)}$, представлены в таблице 1 двумя несхожими фазами, кристаллизующимися в ЦС структуре. Основу строения $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ составляют одиночные почти правильные квадратные антипризмы ZrO_8 , сшиваемые в слой иодат–анионами IO_3^- . Однако по расчетам (согласно [63]) сумма валентных усилий (СВУ) связей I-O при такой их конфигурации не превышает 4 в.ед, поэтому вслед за авторами [58] кислородное окружение иода в этой фазе следует дополнить до 8 атомов (межатомные расстояния $\text{I}\dots\text{O}$ 2.55(2) – 3.11(2) Å), в таком случае СВУ = 4.45 в.ед., и структура оказывается трехмерной.

В основе строения $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ лежит октаэдр SnO_6 . Понижение координационного числа катиона связано с уменьшением ионного радиуса $\text{Sn}(\text{IV})$ по отношению к размеру $\text{Zr}(\text{IV})$ (0.69 \AA и 0.72 \AA , соответственно [64]). Одна группа IO_3 является мостиковой и связывает между собой координационные октаэдры атомов олова в 1D цепь, другая группа IO_3 образует связи с оловом (рис. 9). Соседние цепи удерживаются вместе друг с другом слабыми взаимодействиями $\text{I} \dots \text{O}$.

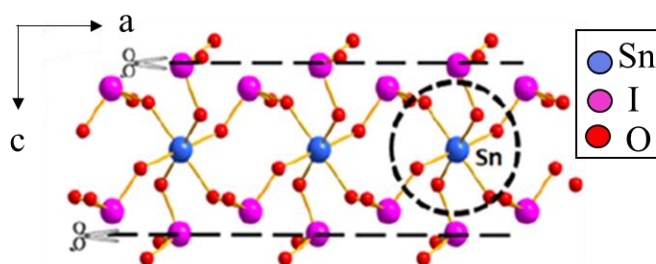


Рис. 9. Одномерная цепь из октаэдров SnO_6 и иодатных групп IO_3 в $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ [57].

Так как объектом нашего исследования явились сложные иодаты РЗЭ-ЩМ, мы сделали отдельный раздел, посвященный описанию структур этих семейств.

Иодаты щелочных металлов MIO_3 известны достаточно давно, однако на протяжении последних десятилетий к их характеристике исследователи неоднократно возвращались, что обусловлено потребностью выяснения корреляции между структурой этих соединений и наличием у них перспективных функциональных свойств. Первоначально структура MIO_3 толковалась как кубическая перовскитоподобная. Однако данные РСА выявили более разнообразную картину симметричных особенностей этих фаз (табл. 3), для большинства из которых обнаружено наличие полиморфных модификаций (табл. 3).

Температурная структурная эволюция LiIO_3 достаточно своеобразна: устойчивая при обычных температурах гексагональная ($P6_3$) α -модификация при нагревании до 500K обратимо трансформируется в ромбическую γ - LiIO_3 (табл. 3), которая при дальнейшем нагревании (приблизительно до 540K) необратимо переходит в тетрагональную β - LiIO_3 , так что фазовые переходы этого соединения может быть изображено схемой 1 [65]. β -модификацию можно получить при высокой температуре и эта модификация при комнатной температуре является стабильной. В литературе высказано мнение о том, что помимо модификаций, отмеченных на схеме 1, существует еще четвертый полиморф LiIO_3 [66].

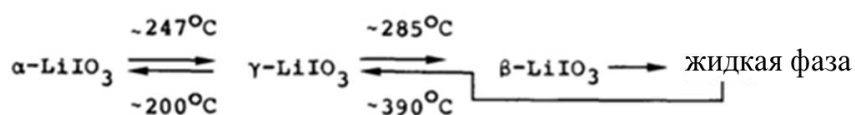


Схема 1. Схема фазовых превращений LiIO_3 [65].

Таблица 3. Кристаллографические характеристики иодатов щелочных металлов, сигнал ГВГ относительно дигидрофосфата калия – KDP (KH_2PO_4), SiO_2 и коэффициенты нелинейно-оптической восприимчивости.

| Фаза | Пр. гр., симметрия | ГВГ | Источник |
|--|-------------------------|---|----------------------|
| $\alpha\text{-LiIO}_3$ | $P6_3$ | $300\times\text{SiO}_2$ $d_{31}(\text{LiIO}_3) = 8.41$ пм/В; $d_{33}(\text{LiIO}_3) = 7.02$ пм/В; | [67], [68], [69] |
| $\gamma\text{-LiIO}_3$ при 515 К при 488 К | $Pna2_1$ | не установлен | [70] [66] |
| $\beta\text{-LiIO}_3$ | $P4/m$ | - | [71] |
| NaIO_3 | $Pbnm$ | - | [72] |
| $\text{KIO}_3\text{-I}$ | $R3m$ $R3$ $R3m$ | не установлен $200\times\text{SiO}_2$, $d_{\text{эфф}}=24$ пм/В не установлен | [73] [74] [75] |
| $\text{KIO}_3\text{-II}$ | Cm или Pm | не установлен | [76] |
| $\text{KIO}_3\text{-III}$ | $P1$ $P1$ $I-43m$ | не установлен | [77] [78] [79] |
| $\alpha\text{-RbIO}_3$ | $R3m$ $R3m$ | $20\times\text{KDP}$ | [80] [81] |
| $\beta\text{-RbIO}_3$ | ромбоэдр. | | [80] |
| $\text{CsIO}_3\text{-I}$ | $Pm-3m$ | - | [82] |
| $\text{CsIO}_3\text{-II}$ | Pm | $d_{31}=0.031$ пм/В | [83], [84] |
| $\text{CsIO}_3\text{-III}$ | $R3m$ | $d_{31}=14.06$ пм/В | [82], [84], [85] |

Все три модификации иодата лития (табл. 3) построены из оксидных полиэдров лития и пирамидальных групп IO_3 . При переходе к высокотемпературным вариантам структуры происходит искажение пирамидальной структуры иодат-ионов с увеличением длин отдельных связей I-O (1.803(5) Å; 1.852(5) Å; 1.899(5) Å) [66] и изменением валентных углов O-I-O (96-102° в β -форме) [71]. Переход от $\gamma\text{-LiIO}_3$ к $\beta\text{-LiIO}_3$ включает реориентацию иодатных групп, приводящую к центросимметричности структуры (табл. 3). Главное различие указанных структурных вариантов связано с трансформацией литиевого окружения. В $\alpha\text{-LiIO}_3$ атомы лития имеют октаэдрическую координацию с

длиной связи $\text{Li} - \text{O} = 2.11(19) \text{ \AA}$. (рис. 10а, б). В γ -модификации координационное число атома лития падает до 5 (расстояния $\text{Li} - \text{O}$ $1.872(14) - 2.204(18) \text{ \AA}$) [66, 70], а в β -модификации до четырех (расстояния $\text{Li} - \text{O}$ составляют $1.955(7) - 1.969(8) \text{ \AA}$) [71]. Справедливость предложенных конфигураций оксидного окружения атомов лития и иода в трех формах LiIO_3 авторы [71] подтверждают расчетом сумм валентных усилий связей (табл. 4), осуществленном по методике [86].

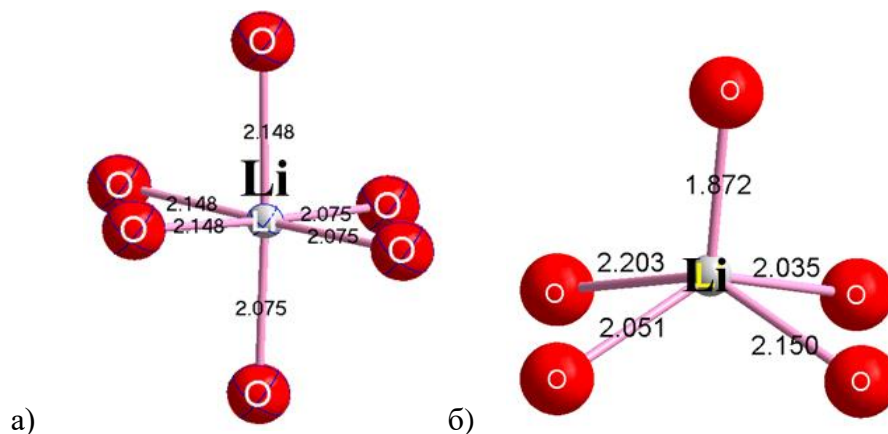


Рис. 10. Координационный полиэдр атома лития в LiIO_3 : а) LiO_6 в α -форме LiIO_3 ; б) LiO_5 в γ -форме LiIO_3 .

Таблица 4. Сумма валентных усилий связей $\text{Li}-\text{O}$, $\text{I}-\text{O}$ в различных модификациях LiIO_3 [71].

| Модификация LiIO_3 | СВУ (в. ед.) | |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Связь $\text{Li}-\text{O}$ | Связь $\text{I}-\text{O}$ |
| α | 1.055 | 4.99 |
| β | 0.96 | 5.08 |
| γ | 1.01 | 4.42 |

Несмотря на различие координационных полиэдров лития в α - и γ -формах иодата лития, имеется определенная общность структур этих фаз. Октаэдр LiO_6 в α - LiIO_3 и квадратная пирамида LiO_5 в γ - LiIO_3 обобщают с двумя своими соседями грани или ребра, соответственно, формируя цепи, протянувшиеся вдоль оси c . Эти ансамбли соединяются между собой в трехмерный каркас анионами IO_3^- (рис. 11 а, б). В тетрагональной β -форме тетраэдры LiO_4 обобщают две своих вершины с двумя своими соседями, формируя изолированные циклы из четырех полиэдров, которые соединяются между собой группировками IO_3 (Рис. 11 в).

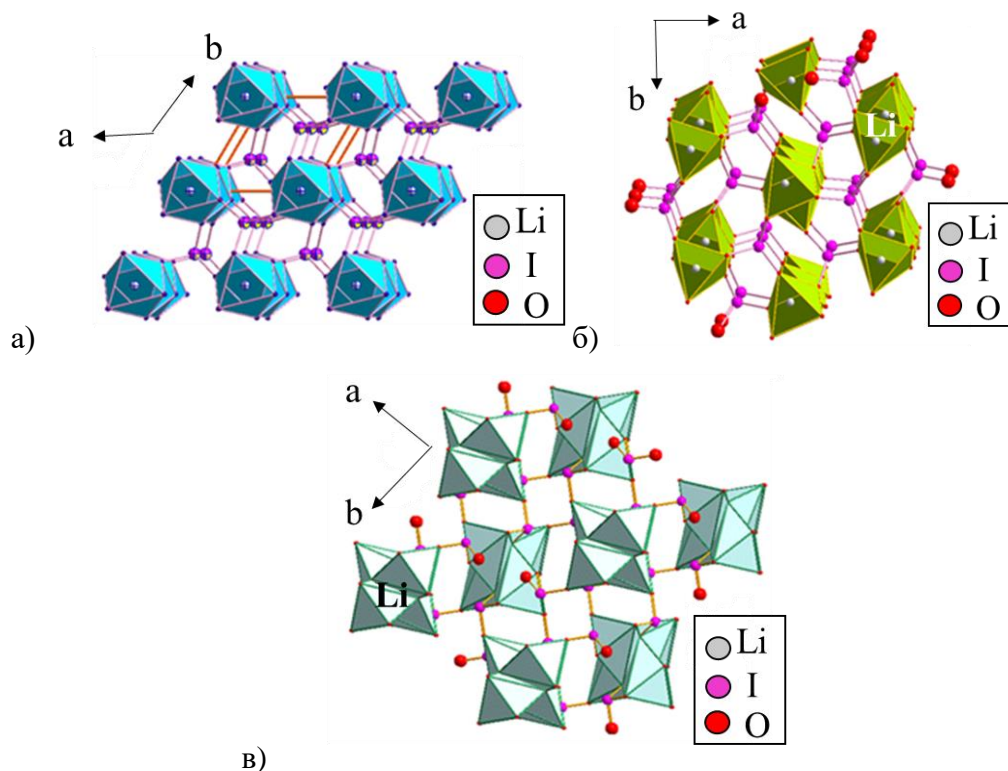


Рис. 11. Кристаллическая структура LiIO_3 : а) α -форма; б) γ -форма; в) β -модификация.

Для натрия – описана только одна модификация NaIO_3 (табл. 3) [72]. Наиболее существенной особенностью рассматриваемой натриевой системы является существование фазы NaI_3O_8 (пр. гр. $P-4$) со полииодатным ионом I_3O_8^- [39], который может рассматриваться как результат конденсации трех IO_3 -групп. Этот ион включает два концевых иодатных фрагмента с тетраэдрической координацией и центральный ион с тригонально-бипирамидальной геометрией (с двумя короткими ($1.806(4) \text{ \AA}$) и двумя длинными расстояниями $\text{I}\dots\text{O}$ ($2.046(3) \text{ \AA}$)) [39] (рис. 12).

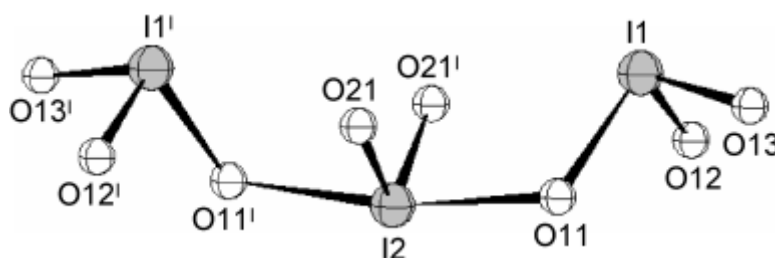


Рис. 12. Схема строения иона $(\text{I}_3\text{O}_8)^-$ [39].

Структура содержит два кристаллографически независимых атомов натрия. Один из них (Na1) связан с двумя кислородами, другой (Na2) - с одним, из аниона $(\text{I}_3\text{O}_8)^-$, что

приводит к формированию координационного восьмивершинника Na(1) восемью атомами кислорода из четырех октаоксотрииодатных групп в геометрии, промежуточной между тригональной двушапочной призмой и квадратной антипризмой, и к немного искаженному тетраэдрическому окружению Na2. Описанные полиэдры образуют слои, параллельные плоскости (001) (рис. 13), которые сцепляются между собой в каркасную структуру благодаря слабым взаимодействиям I...O между ионами, отстоящими друг от друга на расстоянии 2.479(4) Å и 2.643(4) Å [39].

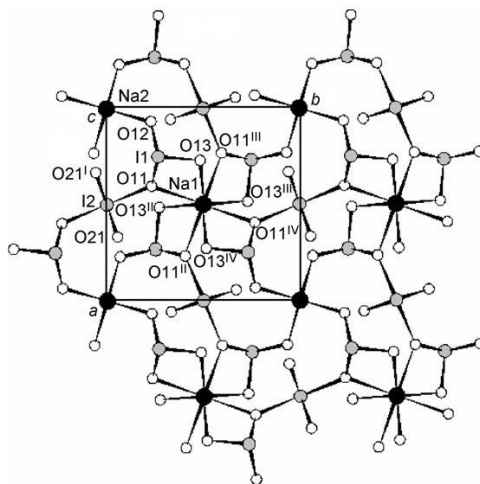
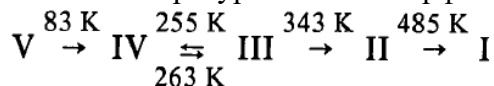


Рис. 13. Проекция структуры NaI_3O_8 на плоскость (001) [39].

KIO_3 , подобно его литиевому аналогу, демонстрирует склонность к температурным фазовым переходам, которые неоднократно изучались как на моно-, так и на поликристаллах с использованием рентгено- и нейтронодифракционных методов. Температурная зависимость взаимных переходов указанных фаз может быть описана схемой 2 [73]

Схема 2. Схема температурного полиморфизма KIO_3 [73]



По совокупности всех приведенных характеристик фазы I наиболее достоверным представляется отнесение ее к пространственной группе $R3$ [73]. Кристаллическая структура KIO_3 -I при 530K изображена на рис. 14 [75]. Она может трактоваться как ромбоэдрическая перовскитоподобная [74], если в число атомов, координирующих иод, наряду с ближайшими, включить более удаленные (2.761 Å) с формированием сильно искаженного октаэдра IO_6 [75]. Такого типа ромбоэдрические перовскиты известны, например, для одной из модификаций BaTiO_3 [87].

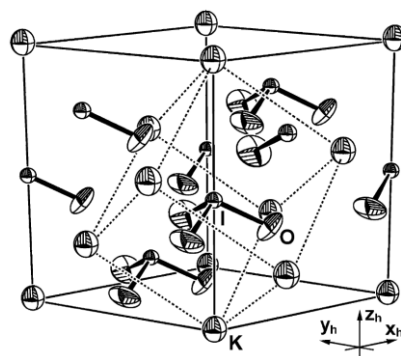


Рис. 14. Кристаллическая структура $\text{KIO}_3\text{-I}$ (530K): сплошными линиями обозначена элементарная ячейка гексагональной решетки, а пунктирными – ромбоэдрической [75].

С понижением температуры переход от фазы I к комнатнотемпературной III происходит за счет смещения атомов калия и иода на 0.1 \AA и атомов кислорода на 0.2 \AA [77], так что соотношение между параметрами псевдоромбоэдрической элементарной ячейки III и параметрами псевдокубической ячейки I может быть записано в виде (1) [77]:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\text{III}} &\simeq \mathbf{a}_I - \mathbf{b}_I + \mathbf{c}_I \\ \mathbf{b}_{\text{III}} &\simeq \mathbf{a}_I + \mathbf{b}_I - \mathbf{c}_I \\ \mathbf{c}_{\text{III}} &\simeq -\mathbf{a}_I + \mathbf{b}_I + \mathbf{c}_I. \end{aligned} \quad (1)$$

Указанный переход происходит с формированием промежуточной $\text{KIO}_3\text{-II}$ (табл. 3), структура которой пока что неизвестна. Расстояния $\text{I} \dots \text{O}$ ($2.63 - 2.83 \text{ \AA}$) в структуре $\text{KIO}_3\text{-III}$ имеют дополнительные атомы кислорода, дополняющие координацию иода до октаэдрической (рис. 15) [78]. В последнем случае фаза III может трактоваться как перовскитоподобная с трехмерным каркасом из связанных вершинами октаэдров IO_6 , между которыми размещены ионы калия (рис. 16).

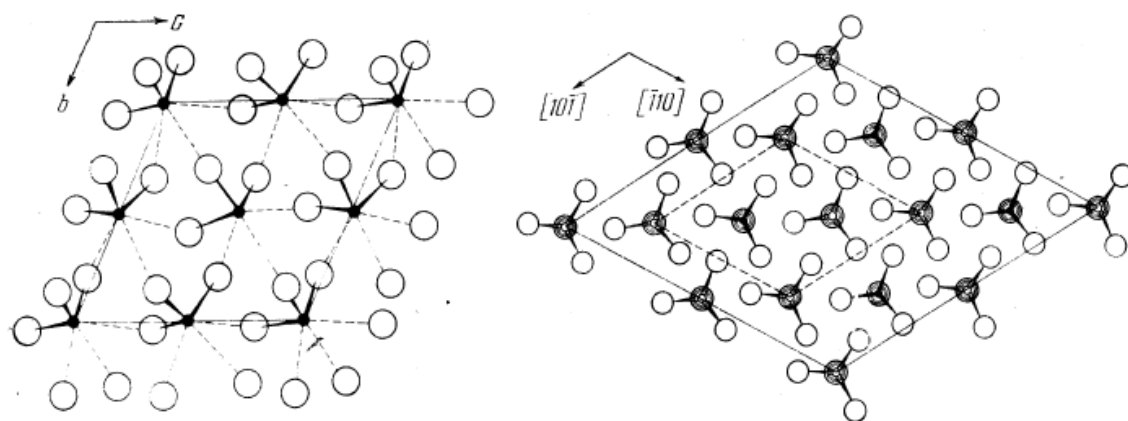


Рис. 15. а) проекция структуры $\text{KIO}_3\text{-III}$ на плоскость (100); выделены иодат-ионы IO_3^- , штриховыми линиями показаны слабые взаимодействия между I и O. Атомы K расположены под и над атомами I; б) проекция структуры $\text{KIO}_3\text{-III}$ на (111); выделена ромбоэдрическая псевдоячейка [78].

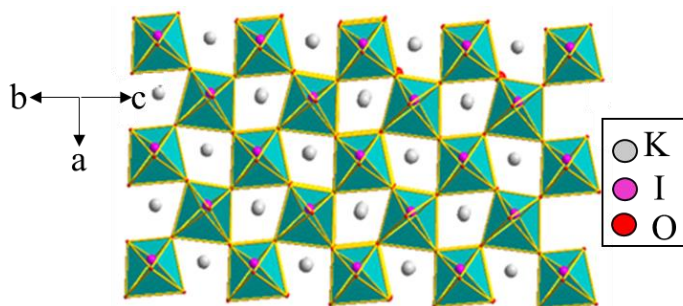


Рис. 16. Кристаллическая структура $\text{KIO}_3\text{-III}$ [79].

Дальнейшее понижение температуры приводит к изменению сегнетоэлектрического поведения $\text{KIO}_3\text{-III}$, что обусловило гипотезу о возникновении фаз IV и V (схема 2), однако эти изменения связаны с доменным переустройством образца [88].

Структура устойчивой при обычных условиях α -модификации RbIO_3 (табл. 3) может рассматриваться как схожая с описанной выше $\alpha\text{-LiIO}_3$. Характерные длины связей и углы упомянутых фаз перечислены в таблице 5 [80]. Иодат-ион в $\alpha\text{-RbIO}_3$ и $\alpha\text{-LiIO}_3$, имеет пирамидальное строение, который при учете более удаленных ($2.753(3) \text{ \AA}$) кислородных соседей достраивается до искаженной октаэдрической. Изменение радиуса иона металла приводит, однако, к возрастанию координационного числа рубидия в $\alpha\text{-RbIO}_3$ до 12 ($\text{Rb-O } 3.103(2) - 3.377(2) \text{ \AA}$) [80], что приближает ее к перовскитному типу (рис. 17).

Таблица 5. Длины связей и слабых взаимодействий между I и O и величины характерных углов в MIO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Rb}$) [72].

| Иодат | I-O, Å | I...O, Å | O-I-O, град | O-I...O, град |
|------------------------|-----------|-----------|-------------|---------------|
| $\alpha\text{-LiIO}_3$ | 1.809 (8) | 2.892 (9) | 99.5 | 165.7 |
| $\alpha\text{-RbIO}_3$ | 1.807 (3) | 2.753 (3) | 99.6 | 167.8 |

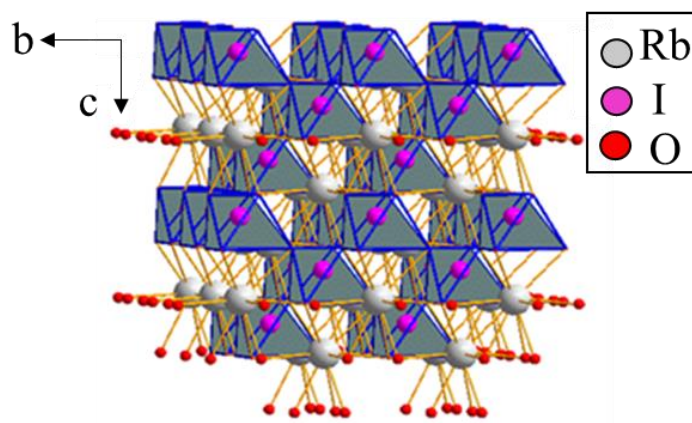


Рис. 17. Кристаллическая структура RbIO_3 [80].

На рентгенограммах иодата рубидия многие высокоугловые линии были расщеплены, однако на рентгенограммах свежесосажденного осадка были видны линии сверхрешетки и не наблюдалось никакого расщепления линий [80]. Этот материал авторы [80] идентифицировали как $\beta\text{-RbIO}_3$ (табл. 3). Взаимосвязь двух обнаруженных модификаций пока не установлена. Полагают, что β -полиморф, вероятно, метастабилен при умеренных температурах (20-60°C) [80].

Структура $\text{CsIO}_3\text{-I}$ вначале традиционно была определена как кубическая [82], но последующее ее уточнение выявило наличие двух ее модификаций (табл. 2) [83-85]. Крупные атомы цезия координируются 12 атомами кислорода, и образовавшиеся двенадцативершинники CsO_{12} изолированными группами IO_3 собираются в каркас [85].

В структуре моноклинного $\text{CsIO}_3\text{-II}$ содержится по два кристаллографически независимых атома цезия и иода. Оба атома цезия сохраняют 12-кратную кислородную координацию; полиэдры однотипных катионов металлов через общие вершины сочленяются между собой с образованием цепочек, которые состыковываются с аналогичными полиэдрами второго катиона с формированием каркаса [83].

Из изложенного следуют некоторые общие кристаллохимические особенности иодатов щелочных металлов. Во всех соединениях координация атомов иода включает три ближайших атома кислорода, которые, как правило, дополняются тремя более

удаленными (2.75 Å) лигандами, что достраивает полиэдр до искаженного октаэдрического [89]. Обобщение вершин искаженных октаэдров IO_6 создает сетку, напоминающую перовскитную, параметры элементарных ячеек рассматриваемых фаз также коррелируют с прототипными, с чем, вероятно, связано отнесение иодатов щелочных металлов в ранних работах к числу перовскитоподобных. В классическом перовските большой катион имеет координационное число равное 12, достигаемое ионами щелочных металлов в MIO_3 только у крупных катионов. С уменьшением ионных радиусов щелочных металлов падает число их координирующих лигандов, что характерно и для различных полиморфов иодатов (например, LiIO_3).

Безводные иодаты РЗЭ представлены как «стандартной» стехиометрией $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$, так и полииодатными производными $\text{LnI}_5\text{O}_{14}$. Первое из упомянутых семейств включает соединения практически всех РЗЭ [90, 91], которые кристаллизуются в двух структурных типах (табл. 6, 7). Кристаллические структуры указанных фаз внутри каждого ряда изотипны, и мы их опишем на примере $\text{Dy}(\text{IO}_3)_3$.

В α -модификации (авторы [91] проводят ее решение в установке $P2_1/a$) иодат-ион дополнен более удаленными атомами кислорода (до 3.12 Å) с формированием октаэдров [92, 93]. Атом диспрозия координирован семью кислородами, расположенными на расстоянии 2.375(4) – 2.421(4) Å, и одним более удаленным (2.529(5) Å) [90]. СВУ с учетом только 7 коротких составляет 3.15 в. ед. [94], поэтому авторы [90] рассматривают полиэдр диспрозия, как моношапочную тригональную призму, кислороды для которой поставляют 7 иодатных групп.

Таблица 6. Кристаллографические параметры моноклинных α -модификаций $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P2_1/c$) [90-92].

| Ln | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | β , ° |
|----|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Ce | 7.214(12) | 8.565(9) | 13.555(20) | 99.68(28) |
| Pr | 7.198(8) | 8.557(4) | 13.520(8) | 99.88(7) |
| Nd | 7.192(8) | 8.534(6) | 13.504(2) | 100.05(1) |
| Sm | 7.143(2) | 8.509(2) | 13.404(5) | 99.82(3) |
| Eu | 7.115(5) | 8.486(4) | 13.36(1) | 99.9(1) |
| Gd | 7.106(2) | 8.500(2) | 13.389(6) | 99.73(3) |
| Tb | 7.072(6) | 8.482(5) | 13.36(1) | 99.60(8) |
| Dy | 7.034(3) | 8.446(4) | 13.291(8) | 99.68(5) |
| Y | 7.003(9) | 8.440(5) | 13.275(4) | 99.60(1) |
| Ho | 7.010(3) | 8.425(4) | 13.283(6) | 99.67(5) |
| Er | 7.003(5) | 8.441(4) | 13.26(1) | 99.72(7) |
| Tm | 6.964(5) | 8.408(4) | 13.23(1) | 99.65(8) |
| Yb | 6.962(3) | 8.390(3) | 13.230(6) | 99.72(3) |
| Lu | 6.944(3) | 8.398(3) | 13.207(6) | 99.82(3) |

Полиэдры DyO_7 связываются между собой иодат-ионами (рис. 18) [90].

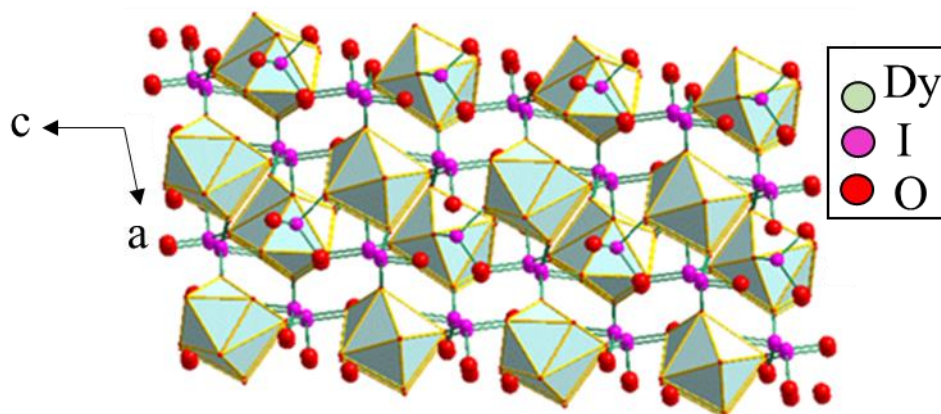


Рис.18. Кристаллическая структура $\alpha\text{-Dy}(\text{IO}_3)_3$ [90].

Кристаллическая структура β -модификаций $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ построена из тех же единиц, что и α -форма [90, 93]. Полиэдры катионов металлов связываются с шестью соседними полиэдрами иодатными мостиками с образованием сдвоенных слоев, параллельных плоскости $\{101\}$ (рис. 19), с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними. Такое взаимодействие в случае $\text{Y}(\text{IO}_3)_3$, например, осуществляется между $\text{O}3$ и $\text{O}8$ (рис.19).

Хотя описанная структура характерна для производных всего ряда РЗЭ, анализ сумм валентных усилий связей выявил [90] необходимость для крупных редкоземельных катионов (Ce, Pr, Nd, Eu) включения в их координацию восьмого кислородного соседа. Таким образом, в ходе движения по ряду РЗЭ координация атомов металла испытывает некоторую трансформацию (рис. 20) с точкой перегиба на гадолинии, что характерно для иона с симметричной конфигурацией Gd^{3+} ($4f^7$).

Таблица 7. Кристаллографические параметры моноклинных β -модификаций $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (Пр. гр. $P2_1/n$) [90, 91, 93].

| Ln | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\beta, ^\circ$ |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce | 8.919(1) | 5.963(1) | 15.407(1) | 96.99(1) |
| Pr | 8.891(1) | 5.948(1) | 15.355(1) | 96.92(1) |
| Nd | 8.854(1) | 5.928(1) | 15.299(1) | 96.95(1) |
| Eu | 8.797(1) | 5.926(1) | 15.168(1) | 96.90(1) |
| Gd | 8.779(1) | 5.929(1) | 15.141(1) | 96.96(1) |
| Tb | 8.760(1) | 5.944(1) | 15.087(1) | 96.93(1) |
| Dy | 8.754(2) | 5.964(1) | 15.065(3) | 96.94(2) |
| Y | 8.726(1) | 5.981(1) | 15.018(1) | 96.99(1) |
| Ho | 8.725(1) | 5.966(1) | 15.021(1) | 96.98(1) |
| Er | 8.716(1) | 5.985(1) | 15.007(1) | 96.97(1) |

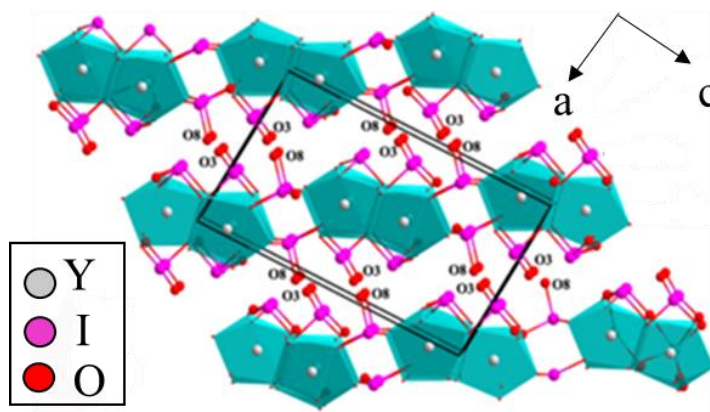


Рис. 19. Кристаллическая структура β -Y(IO₃)₃ [90, 93].

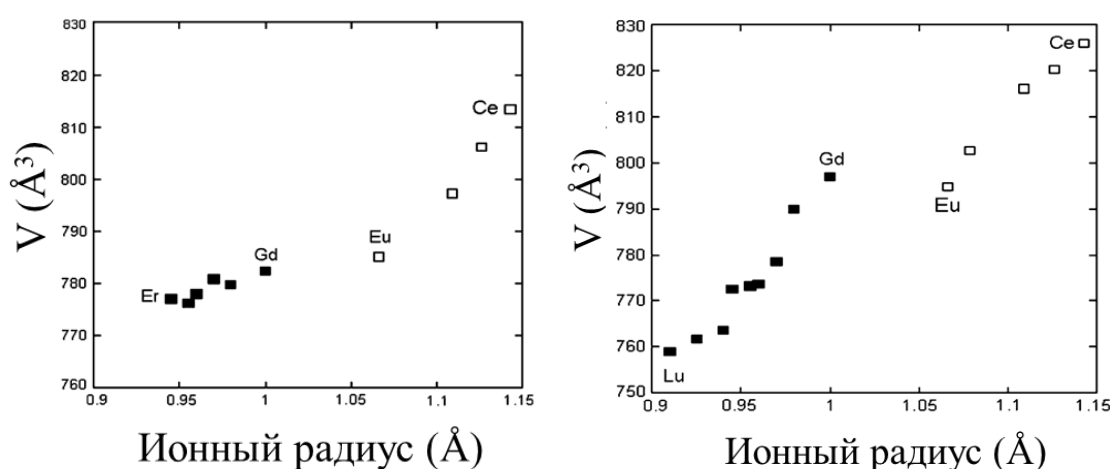


Рис. 20. Зависимость объемов элементарных ячеек $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ как функция ионного радиуса РЗЭ для (а) β -модификации и (б) α -модификации (■ - катион с КЧ = 7, □ - катион с КЧ = 8) [90].

Более богатую картину полиморфных превращений демонстрирует $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, у которого известно 5 модификаций [22, 95]. Кристаллографические параметры тех форм, которые удалось охарактеризовать при комнатной температуре, приведены в таблице 8. Номенклатура полиморфов этого соединения отличается от принятой для иодатов остальных лантаноидов, и лишь γ - $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ (табл. 8) может быть отнесена к типу α - $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ общего семейства (табл. 6). Формирование соответствующей модификации определяется условиями синтеза фазы и режимом термообработки промежуточных продуктов.

Таблица 8. Кристаллографические данные для α -La(IO₃)₃, β -La(IO₃)₃ и γ -La(IO₃)₃ [22].

| Соединения | α -La(IO ₃) ₃ | β -La(IO ₃) ₃ | γ -La(IO ₃) ₃ |
|---------------------------|---|--|---|
| Пр. гр. | <i>Cc</i> | <i>P2₁</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> , Å | 12.492(1) | 7.2539(4) | 7.3427(9) |
| <i>b</i> , Å | 7.072(1) | 8.5360(5) | 8.684(1) |
| <i>c</i> , Å | 27.727(3) | 13.5018(7) | 13.741(2) |
| β , ° | 102.0(1) | 97.499(2) | 99.913(8) |
| <i>V</i> , Å ³ | 2396.0(5) | 828.9(1) | 863.0(4) |

α -La(IO₃)₃ синтезируют «стандартным» гидротермальным методом, исходя из LaCl₃ и HIO₃ при мольном соотношении [IO₃⁻]:[La³⁺] = 4 [22, 96]. β -La(IO₃)₃ получают термическим разложением La(IO₃)₃(HIO₃) или La(IO₃)₃(HIO₃)_{1.33} при температуре 490°C [22]. γ -La(IO₃)₃ [22] не может быть выделен при комнатной температуре, потому что он при температуре 140°C обратимо переходит в β -La(IO₃)₃, их кристаллографические характеристики, уточненных методом Ритвельда, указаны в таблице 8. Формирование фазы δ -La(IO₃)₃ наблюдается при разложении La(IO₃)₃(HIO₃) или La(IO₃)₃(HIO₃)_{1.33} при температуре 300°C и 400°C, соответственно [22].

В α -модификации три кристаллографически независимых атома лантана образуют полиэдры LaO₉ (La-O 2.416(13) – 2.834(12) Å), которые через обобщение своих ребер формируют тримеры, связанные между собой ионами IO₃⁻, создавая трехмерный каркас [96] (рис. 21).

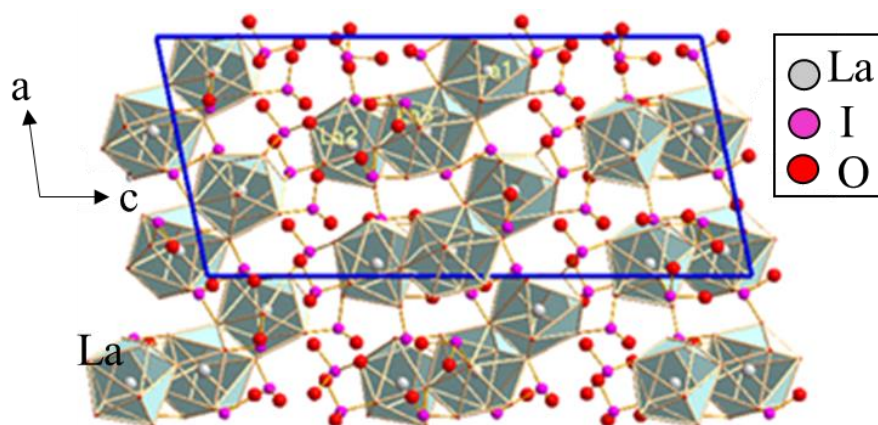


Рис. 21. Кристаллическая структура α -La(IO₃)₃ [96].

β -La(IO₃)₃ содержит два кристаллографически независимых атома лантана, один из которых координирован восемью, другой девятью атомами кислорода (расстояние La-O 2.38(2) – 2.72(2) Å). Эти изолированные полиэдры связываются ионами IO₃⁻ в трехмерный каркас (рис. 22) [22].

В структуре γ -La(IO₃)₃ [22] имеется только один кристаллографически независимый атом лантана, координированный восемью атомами кислорода (La-O 2.39(4) – 2.65(2) Å)

из восьми иодатных групп. γ - $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ изоструктурен фазе α - $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (табл. 6), описанной выше.

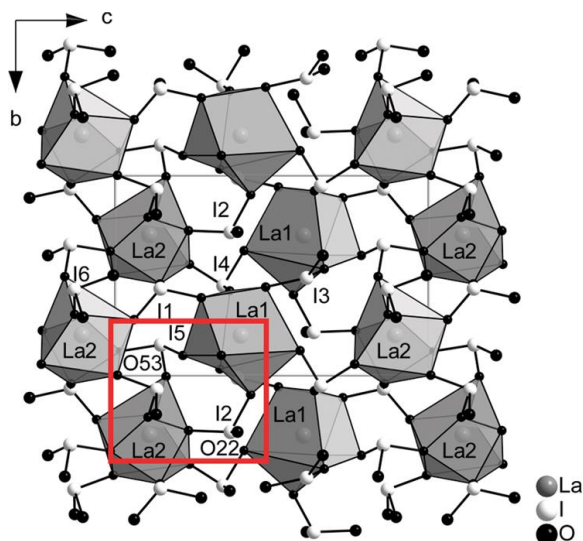


Рис. 22. Кристаллическая структура β - $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ [22].

$\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$ подобно иодату лантана, тоже образует несколько модификаций [97-99], но четких представлений о структуре большинства из них и их номенклатуре пока нет. Первоначально безводные формы иодата скандия были получены дегидратацией его дигидрата, что по [97] описывается схемой 3.

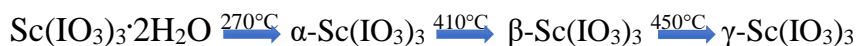


Схема 3. Схема температурных трансформаций иодата скандия по [97].

Образовавшийся по этой схеме при термоллизе исходного кристаллогидрата белый аморфный порошок по номенклатуре [97] именовали как α -модификацию $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$, а последующие его термические преобразования (схема 3) как β и γ -формы, соответственно. Позднее установили, что при гидротермальном взаимодействии (175°C) в водном растворе периодата $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{IO}_4(\text{OH})_2]$ с H_5IO_6 образуются кристаллы безводного $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$ [98] (назовем его μ - $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$). А реакция Sc_2O_3 с I_2O_5 (235°C) в гидротермальных условиях в присутствии Li_2CO_3 как минерализатора, приводит к получению кристаллов β -модификации [99]. Порошкограмма γ -модификации, приведенная в [97], весьма похожа на рентгенограмму образца, полученного в [98], однако не индицируется в этих параметрах элементарной ячейки [98]. Очевидно, речь идет еще об одном полиморфе $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$. Из всех перечисленных форм иодата скандия термодинамически устойчивой является γ -модификация, остальные, по-видимому, метастабильны [97]. Однако кристаллы β - $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$

кинетически очень устойчивы и за 3 месяца пребывания на воздухе не подверглись никакой деградации [99].

Структура β -Sc(IO₃)₃ принадлежит к полярной пространственной группе $P6_3$ [99]. В ее основе лежат октаэдры скандия (расстояния Sc-O 2.067(14) – 2.137(14) Å), сшиваемые иодатными группами в каркас (рис. 23а).

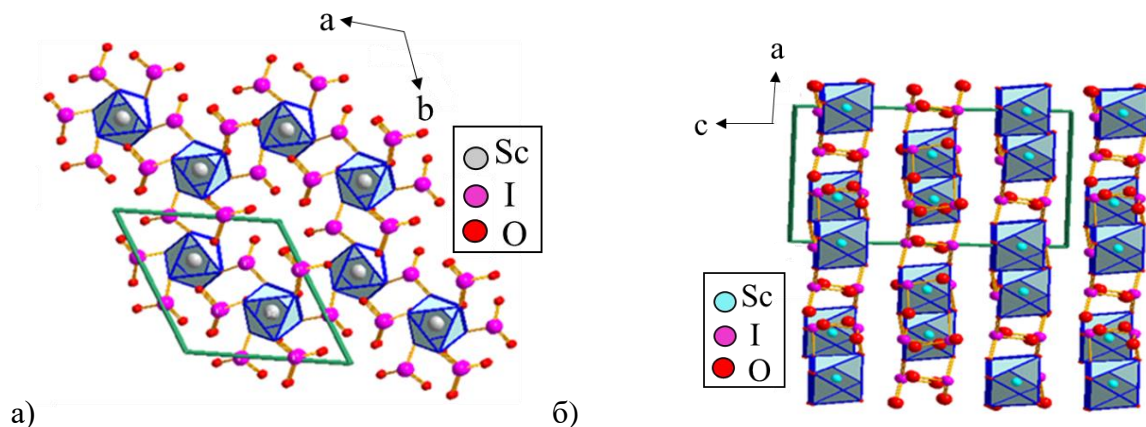


Рис. 23. Кристаллическая структура (а) β -Sc(IO₃)₃ [99], (б) μ -Sc(IO₃)₃ [98].

В μ -Sc(IO₃)₃ [98] атомы скандия сохраняют свою октаэдрическую координацию, но здесь эти полиэдры связываются иодатными анионами в слои (рис. 23б), и структура в целом оказывается centrosymmetric (пр. гр. $R-3$).

Отмеченная разница в построении структур двух модификаций Sc(IO₃)₃ обусловила разную ориентацию в них иодатных групп, которая в β -Sc(IO₃)₃ оказалась крайне благоприятной для формирования в кристалле НЛО свойств: генерация сигнала второй оптической гармоники высокой интенсивности (16×KN₂PO₄, $\lambda=1064$ нм), наибольшая среди иодатов ширина оптической запрещенной зоны (4.52 эВ), достаточное двулучепреломление ($\Delta n=0.219$) и широкий интервал оптической прозрачности [98].

Все рассмотренные выше фазы в качестве иодатных анионов содержали пирамидальные группировки IO₃. Помимо них известны еще анионы [IO₄]³⁻. Но, как мы отмечали, эти полиэдры могут через обобщение своих вершин формировать полииодатные анионы. Один вид таких комплексных анионов обнаружен и среди производных редкоземельных катионов LnI₅O₁₄ (Ln = Y, Gd) [100, 101]. Условия формирования полииодатных фаз пока не очень понятны. Полагают, что их образованию способствует чрезвычайно большое соотношение I/M (M = металл) (7:1-320:1) в гидротермальной шихте и высокая кислотность гидротермального раствора.

Оба известных полииодата $\text{LnI}_5\text{O}_{14}$ получены гидротермальным способом с использованием шихты, содержащей Ln_2O_3 (0.25 ммоль), H_5IO_6 (2.5 ммоль), и минерализатора H_3PO_4 (1 мл) [100]. Обе фазы принадлежат к нецентросимметричной пространственной группе Cm и являются изоструктурными. Основным структурным элементом в этих кристаллах – пентамер I_5O_{14} , состоящий из трех IO_4^- и двух IO_3^- единиц, которые соединяются между собой через общие вершины (рис. 24). Мостиковые связи I-O (1.952(18) – 2.423(18) Å) длиннее, чем концевые связи I-O (1.76(3) – 1.82(3) Å). Каждый пентамер I_5O_{14} образует с атомом РЗЭ (Gd-O 2.25(3) – 2.449(19) Å) шестидентатный хелатный комплекс (рис. 24а).

Через мостиковые атомы кислорода пентамер соединяется с двумя другими гадолиниевыми атомами, и в итоге возникает слой $[\text{GdI}_5\text{O}_{14}]$, параллельный плоскости ac (рис. 24б). В целом кристаллическая структура $\text{GdI}_5\text{O}_{14}$ вдоль оси c выглядит так, как она представлена на рис. 25 [100].

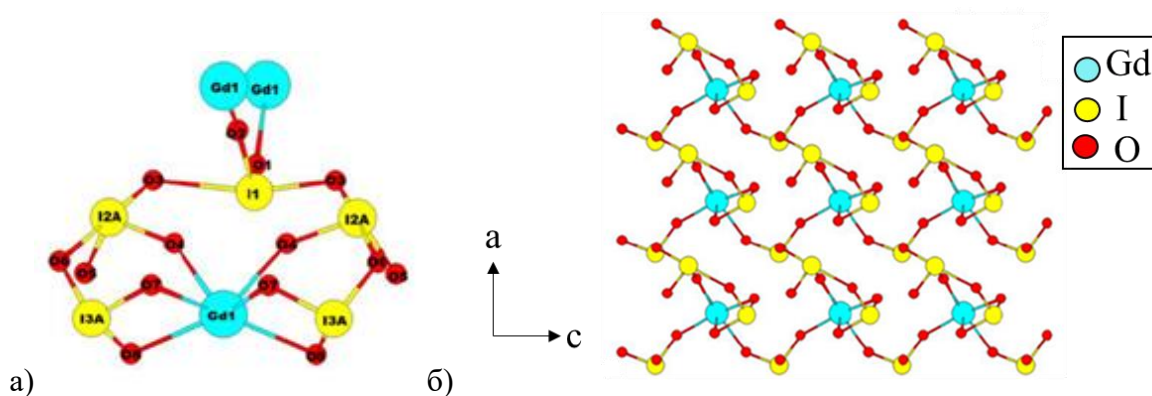


Рис. 24. а) Хелатный комплекс Gd и пентамера I_5O_{14} ; б) Слой $[\text{GdI}_5\text{O}_{14}]$ в $\text{GdI}_5\text{O}_{14}$ [100].

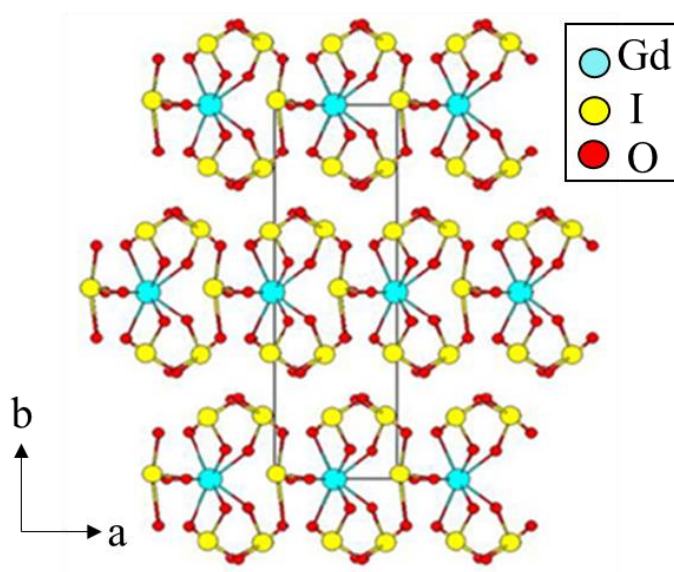


Рис. 25. Кристаллическая структура $\text{GdI}_5\text{O}_{14}$ в проекции оси c [100].

В структурном отношении достаточно полно охарактеризованы, насколько нам известно, пока что два описанные выше полииодата $\text{LnI}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$), однако, судя по данным параметров элементарных ячеек $\text{LnI}_5\text{O}_{14}$ для $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, приводимых в приложении к [100], этим ряд рассматриваемых фаз не исчерпывается, и он может быть расширен, по крайней мере, до только что указанных РЗЭ. Это представляется существенным, поскольку первые изученные полииодаты РЗЭ продемонстрировали способность генерировать сигнал второй гармоники высокой интенсивности ($14 \times \text{KH}_2\text{PO}_4$ для YI_5O_{14} и $15 \times \text{KH}_2\text{PO}_4$ для $\text{GdI}_5\text{O}_{14}$ [100]).

В классе иодатов РЗЭ особое место занимают производные церия, поскольку для катиона церия устойчива степень окисления не только +3, но и +4. (табл. 9). Как мы отметили выше, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ – типичный представитель семейства $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (таблицы 6, 7), а $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ существует как в центросимметричной (пр. гр. $P4_2/n$) [59, 60], так и нецентросимметричной (пр. гр. $R3c$) [61] модификации.

Таблица 9. Составы и пространственные группы иодатов церия в разных степенях окисления.

| Валентное состояние Ce | Фаза | Пр. гр. | Литература |
|------------------------|---|--------------|------------|
| Ce(III) | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ | $P2_1/a$ | [102] |
| | $\text{Ce}(\text{VO}_3)_2(\text{IO}_3)$ | $Pbcm$ | [103] |
| | $\text{NaCe}(\text{IO}_3)_4$ | Cc | [104] |
| | $\text{Ce}(\text{MoO}_2)(\text{IO}_3)_4(\text{OH})$ | $P2_1$ | [105] |
| | $\text{Ce}_3\text{Pb}_3(\text{IO}_3)_{13}\text{O}$ | $R3c$ | [106] |
| | $\text{Ce}_2\text{I}_6\text{O}_{18}$ | $P2_1$ | [107] |
| Ce(III/IV) | $\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_6(\text{OH}_{0.44})$ | $Pnma$ | [108] |
| | $\text{K}_3\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ | $R3c$ | [109] |
| | $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ | $R3c$ | [109] |
| Ce(IV) | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $P2_1/n$ | [110] |
| | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ | $P4_2/n$ | [59, 60] |
| | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ | $R3c$ | [61] |
| | $\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})$ | $R3c$ | [111] |
| | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $Ima2$ | [112] |
| | $\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_6(\text{O})$ | $Pnma$ | [108] |
| | $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ | $C2/c$ | [113] |
| | $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ | $C2/c$ | [114] |
| | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2(\text{SO}_4)$ | $P2_12_12_1$ | [115] |
| | $\text{CeCu}(\text{IO}_3)_5$ | $Pna2_1$ | [116] |
| | $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ | $Pna2_1$ | [117] |

Координационный полиэдр церия в ЦС структуре (рис. 26а) представляет собой CeO_8 (межатомные расстояния Ce-O 2.31(9) – 2.35(9) Å). Два атома кислорода каждой из иодатных групп занимают вершины полиэдров церия, а третий оказывается с ней несвязанным, и в итоге структура $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ может трактоваться как островная (рис. 26а).

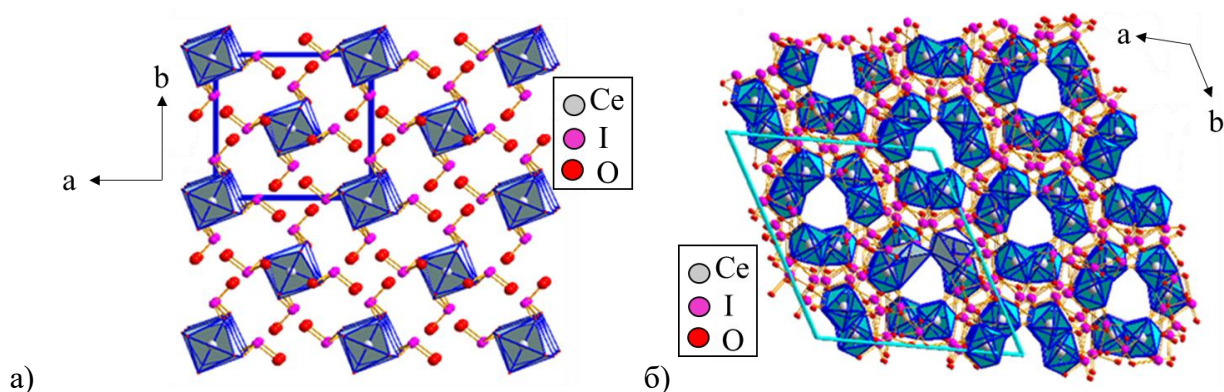


Рис. 26. Кристаллическая структура $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$: а) центросимметричная, б) нецентросимметричная модификация.

В НЦС модификации (рис. 26б) атом церия также координирован восемью кислородными атомами, но возникающий при этом полиэдр сильно искажен (длины связей Ce-O в интервале 2.298(9) – 2.427(6) Å). Группы IO_3 , с одной стороны, соединяют полиэдры CeO_8 через кислородные вершины в 6-членные циклы, а с другой – соединяют эти циклы в трехмерный каркас (рис. 26б).

Из вышеизложенного следует, что нынешний перечень иодатов включает в себя соединения различных групп металлов, общим строительным блоком структур которых является пирамидальная группировка IO_3 , в которой атом иода имеет неподеленную электронную пару, что может способствовать формированию нецентросимметричной пространственной группы конечного кристалла. Поэтому среди рассмотренных фаз немало способных генерировать сигнал второй оптической гармоники.

С другой стороны, наличие неподеленной электронной пары благоприятствует образованию т.н. галогенных связей [118]. Поэтому в иодатах металлов часто к трем коротким связям добавляются слабые взаимодействия $\text{I} \cdots \text{O}$ (2.5 – 2.8 Å) или галогенные связи.

С точки зрения используемых методов синтеза, интерес представляют фазы $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), полученные путём медленного испарения растворов кристаллогидратов иодатов соответствующего лантаноида в концентрированной азотной кислоте [119-121]. Поскольку многие выше рассмотренные иодаты этих элементов были

получены гидротермальным способом, рассмотрение альтернативных методов синтеза, таких как медленное испарение, позволяет расширить перечень методов и понять возможные особенности роста кристаллов, их структурные различия и свойства. Параметры элементарных ячеек этих изоструктурных соединений, принадлежащих центросимметричной пространственной группе $P2_1/c$, закономерно изменяются при замене РЗЭ (Табл. 10) в соответствии с явлением лантаноидного сжатия. Столь же закономерно изменяются и межатомные расстояния в указанной группе фаз (табл. 11). Попытки получения самариевых кристаллов методом медленного испарения оказались безуспешными, и дали лишь возможность констатировать существование $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$. Варьирование условий получения кислых иодатов Ln (Ln = La, Pr, Nd) выявило возможность изменения стехиометрии искомых соединений. Путем быстрого испарения растворов были получены кислые иодаты металлов цериевой подгруппы состава $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1.33}$, структурно охарактеризованные для La, Pr, Nd [122]. Они кристаллизуются в НЦС тригональной пространственной группе $R\bar{3}c$. Их структуры построены из одиночных полиэдров лантаноида, связанных мостиковыми иодатными группами в трехмерный каркас. Они менее компактны ($D_x = 4.50\text{--}4.66 \text{ г.см}^{-3}$ [122]) по отношению к $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ ($D_x = 5.09\text{--}5.26 \text{ г.см}^{-3}$ [122]). Термодинамически они нестабильны, но кинетически устойчивы. Самариевая фаза подобного состава получена гидротермальным способом ($R\bar{3}c$, $a = 21.876 \text{ \AA}$; $c = 13.2528 \text{ \AA}$) [123]. Атом самария в этой структуре по-прежнему координирован восемью атомами кислорода (длина связи $2.355(11) - 2.449(12) \text{ \AA}$) из 8 иодатных групп. Иодатные группы подразделяются на два вида: две группы IO_3 соединяют два самариевых полиэдра, а еще одна иодатная группа связана с атомом водорода.

Поликристаллический образец $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1.333}$ генерирует сигнал второй оптической гармоники, сопоставимый по интенсивности с сигналом KDP [123]. Относительно невысокая интенсивность сигнала связана с тем, что расположение иодат-ионов IO_3^- в кристалле приводит к ослаблению эффекта ГВГ.

Таблица 10. Параметры элементарных ячеек фаз $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) (Пространственная группа $P2_1/c$).

| Ln | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $\beta, ^\circ$ | Источник |
|----|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------|
| La | 10.685(1) | 7.626(1) | 14.314(1) | 110.23(1) | [119], [120] |
| Pr | 10.634(1) | 7.583(1) | 14.220(1) | 110.57(1) | [120], [121] |
| Nd | 10.608(1) | 7.551(1) | 14.193(1) | 110.52(1) | [120] |

Таблица 11. Длины связей Ln-O в соединениях $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$.

| Соединение | Длина связи Ln-O, Å | Источник |
|--|------------------------|--------------|
| $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ | 2.428(3)–2.674(3) | [119], [122] |
| $\text{Pr}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ | 2.386(4)–2.652(4) | [121], [122] |
| $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ | 2.368(5)–2.634(6) | [122] |

1.3. Иодаты ЩМ – М(III)

Как следует из материалов раздела 1.2, иодаты металлов, благодаря наличию в их составе атома иода с неподеленной электронной парой, демонстрируют тенденцию к образованию нецентросимметричных структур, а полярность иодат-ионов может предопределять нелинейно-оптические характеристики таких кристаллов. Одним из возможных путей модифицирования структурных и функциональных характеристик иодатных соединений является целенаправленное варьирование их катионной подрешетки. Различная природа катионов в значительной степени определяет ширину запрещенной зоны кристаллов и связанные с ней протяженности областей их оптической прозрачности, коэффициенты их устойчивости к лазерному повреждению. Однако увеличение ширины запрещенной зоны кристаллов влечет за собой снижение сигнала ГВГ из-за наличия обратно пропорциональной зависимости между ней и степенью ионности соединений [124 – 126], поэтому, на наш взгляд, плодотворным может оказаться введение в иодатные кристаллы комбинации щелочных и редкоземельных катионов [104, 127].

Синтез разнокатионных иодатов с целью получения новых НЛО материалов за последние годы получил заметное развитие [23, 25, 96, 104, 106, 128-138], однако перечень известных фаз ЩМ-РЗЭ к моменту начала нашей работы был достаточно ограниченным. Фазы состава $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ послужили основой для формирования данного семейства соединений (табл. 12).

Таблица 12. Кристаллографические параметры иодатов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$.

| Ln | Моноклинная симметрия, пр. гр. Cc | | | | Источник |
|----|--|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
| | Параметры элементарной ячейки | | | | |
| | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\beta, ^\circ$ | |
| Y | 31.235 | 5.5679 | 12.5451 | 91.120 | [96] |
| La | 31.656 | 5.6710 | 12.906 | 90.54 | [104] |
| Ce | 31.7033 | 5.6788 | 12.8794 | 90.728 | [104] |
| Sm | 31.4748 | 5.6225 | 12.7071 | 90.927 | [104] |
| Eu | 31.376 | 5.6082 | 12.6829 | 90.981 | [104] |
| Dy | 31.170 | 5.555 | 12.5276 | 91.057 | [131] |
| Ho | 31.26 | 5.579 | 12.569 | 91.073 | [131] |
| Er | 31.102 | 5.539 | 12.4780 | 91.142 | [131] |
| Yb | 31.033 | 5.5228 | 12.4223 | 91.114 | [131] |
| Lu | 31.138 | 5.5444 | 12.487 | 91.089 | [131] |

Все указанные соединения изоструктурны между собой и кристаллизуются в НЦС пространственной группе Cc (табл. 12). В их структурах содержится по два кристаллографически независимых атома лантаноида и Na. Оба лантаноидных атома имеют КЧ = 8 и образуют оксидные полиэдры по геометрии искаженных квадратных антипризм (рис. 27 на примере $\text{NaY}_4\text{O}_{12}$).

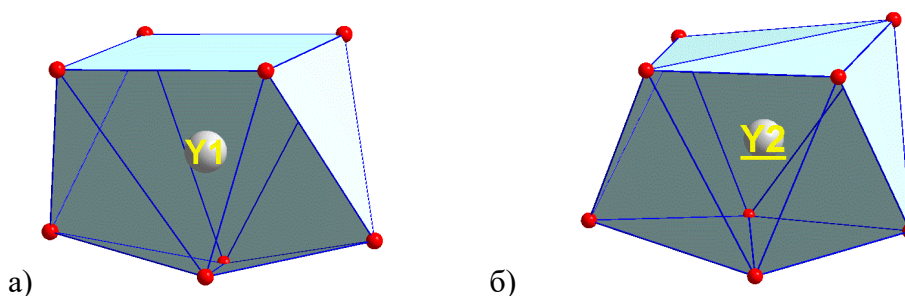


Рис. 27. Координационный полиэдр (а) $\text{Y}(1)\text{O}_8$ и (б) $\text{Y}(2)\text{O}_8$ в структуре $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ [96].

Описанные лантаноидные антипризмы соединяются между собой группировками IO_3 с образованием слоя, параллельного плоскости $[100]$, имеющего 8-членные каналы, образованные восемью группами IO_3 , вдоль направления $[010]$. Ионы натрия располагаются в этих каналах (рис. 28).

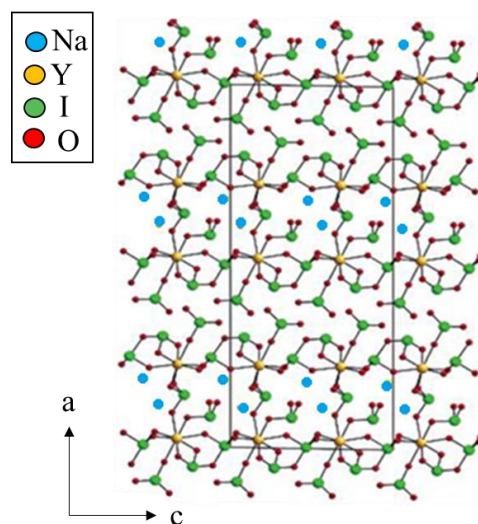


Рис. 28. Кристаллическая структура $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ [96].

Все иодаты $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, будучи обладателями НЦС структуры (табл. 12), генерируют сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности (рис. 29).

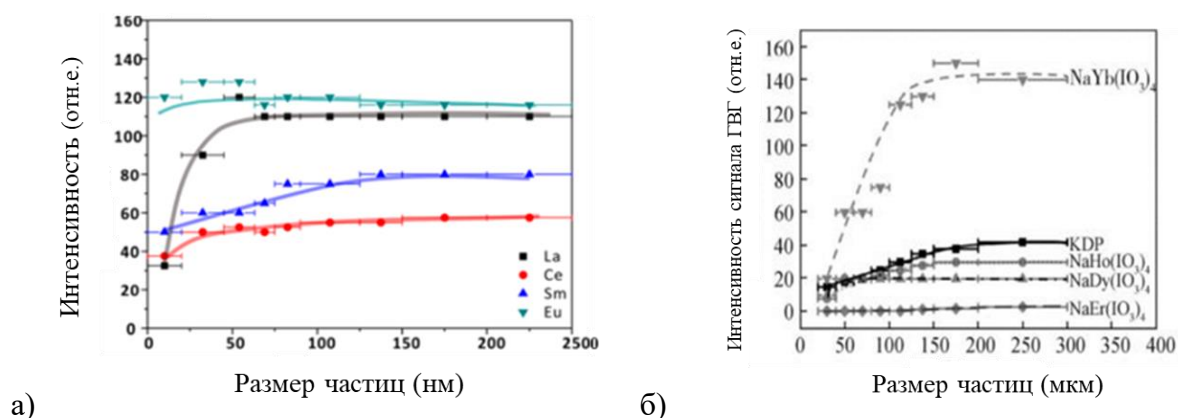


Рис. 29. Интенсивность сигнала второй оптической гармоники (в отн. единицах по кварцу), генерируемого поликристаллическими образцами $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ как функция размеров частиц образца при разных Ln: а) $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$ [104]; б) $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Yb}$ [131].

Однако сигнал второй оптической гармоники у $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$ практически не фиксировался ($0.1 \times \text{KDP}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$) [131], скорее всего, из-за менее чувствительных методов измерения, особенностей образцов, низкого качества кристаллов.

1.4. Иодаты $AM^{III}(IO_3)_4$ ($A = \text{ЩМ}, \text{Ag}$; $M^{III} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}^{III}, \text{Au}^{III}$)

Описанные фазы $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ могут рассматриваться как представители более общего семейства соединений состава $AM^{III}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{ЩМ}, \text{Ag}$; $M^{III} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}^{III}, \text{Au}^{III}$) (рис. 30).

| | | | | |
|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ | | | |
| | $\text{NaAu}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{KAu}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{RbAu}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{CsAu}(\text{IO}_3)_4$ |
| $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ | | | |
| $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ | | | |
| | $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ | | | |

Рис. 30. Схема алиовалентного замещения ионов в фазах $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$.

Прежде всего, на наш взгляд, в это семейство следует включить висмутовое производное $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ [139], которое является изоструктурным для фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$. Величина объема ячейки которого ($V = 2253.2 \text{ \AA}^3$ [139]) хорошо ложится на график зависимости объемов ячеек $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ как функции ионных радиусов Ln^{3+} (рис. 31).

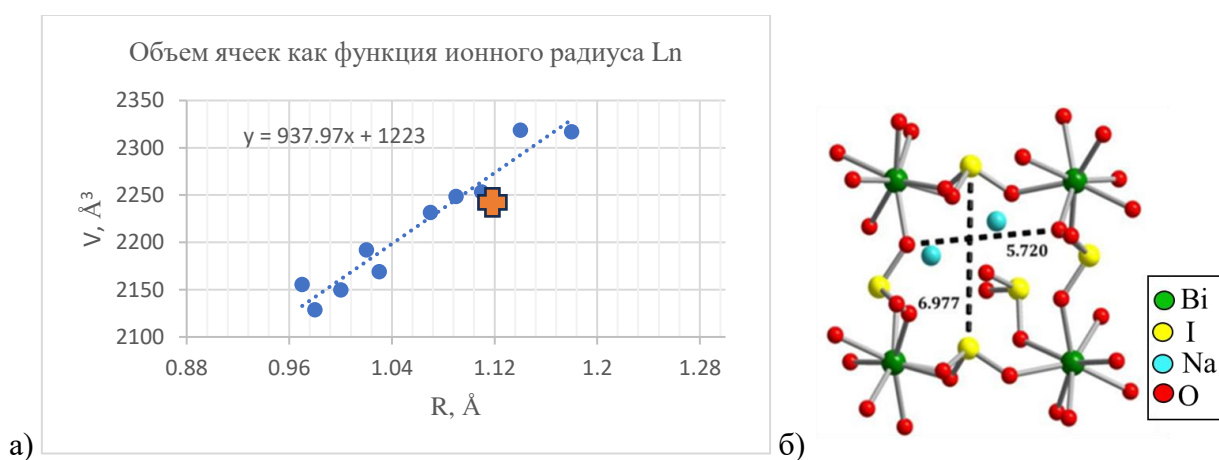


Рис. 31. а) Значение объема (V) элементарной ячейки $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ (выделено оранжевым цветом) на графике функции $V = [(r(\text{Ln}^{3+}))]$ для иодатов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$; б) канал в двойном слое $[\text{Bi}(\text{IO}_3)_4]^-$ в структуре $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ [139].

Конфигурация и размер каналов в двойном слое $[\text{Bi}(\text{IO}_3)_4]^-$ (рис. 31б [139]) схожи с описанными для кристаллов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$. В данном соединении неподеленная электронная пара Bi^{3+} мало повлияла на структуру, но, по-видимому, оказала заметное воздействие на функциональные характеристики $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$, который генерирует интенсивный ($5 \times \text{KDP}$) сигнал второй оптической гармоники.

Мы сочли целесообразным по указанным выше причинам включить в схему рис. 30 помимо соединений с $A=\text{ЩМ}$ изоструктурные производные серебра.

Такую же картину можно наблюдать и среди двухкатионных иодатов с участием этих катионов. Все известные соединения $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ построены по тому же алгоритму, что и $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$: сдвоенные слои $[\text{Ln}_2(\text{IO}_3)_8]$, сформированные полиэдрами LnO_8 и группами IO_3 . Все фазы кристаллизуются в пространственной группе Cc [140-142], и являются изоструктурными с натриевыми аналогами. Несколько большие значения указанных параметров у $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ обусловлены соотношением радиусов катионов Ag^+ и Na^+ [57].

Все кристаллы $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ генерируют достаточно интенсивный сигнал второй оптической гармоники ($2-5 \times \text{KDP}$ [141, 142]), свидетельствующий о заметной деформации оксидных полиэдров серебра. По оценке [140], НЛО эффективность $\text{AgGd}(\text{IO}_3)_4$ приблизительно соответствует эффективности $\text{NaGd}(\text{IO}_3)_4$. Для кристаллов $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ характерны также высокие значения критерия оптического повреждения, сопоставимые с наблюдаемыми у натриевых аналогов (например, 2.5 ГВт/см^2 у $\text{AgGd}(\text{IO}_3)_4$ и 4.3 ГВт/см^2 у $\text{NaGd}(\text{IO}_3)_4$ [140]). Сопоставимы также и области оптической прозрачности у $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ [140], которые не имеют полос поглощения в интервале до 12 мкм.

При переходе от РЗЭ к металлам 13 группы происходит уменьшение радиуса трехвалентного катиона и координационного числа M^{III} до шести, и основной оксидной структурной единицей теперь становится октаэдр $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$, формирующий с помощью обобщения своих кислородных вершин с группами IO_3 устойчивый кластер $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ (рис. 32а). Соединения указанной стехиометрии для галлия реализуются, с одной стороны, для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}$, In , возможно, Al , а с другой - для $A = \text{Li}$, Na . Кластеры $\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_6$ связываются между собой через группировки IO_3 с образованием 2D слоев $[\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4]_\infty$, разделенных атомами ЩМ (рис. 32б).

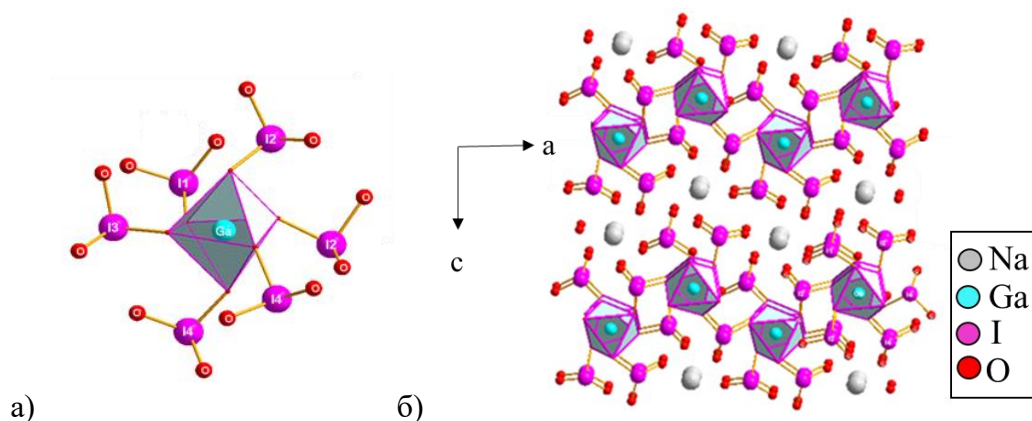


Рис. 32. Кластер $\text{Ga}(\text{IO}_3)_6$ (а) и кристаллическая структура $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ (б) [143].

Атом галлия в октаэдре GaO_6 в $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P2_1$) очень мало сдвинут ($\Delta d = 0.022$) из центра, т.е. полиэдр практически не искажен, а в $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P2_1$) [144] он сдвинут к одной из сторон октаэдра (C_3 -тип искажения), что приводит к неэквивалентности длин связей Ga-O: три коротких ($1.942(13) - 1.972(13) \text{ \AA}$) и три длинных ($1.997(13) - 2.003(13) \text{ \AA}$). Как и в случае натриевого аналога, октаэдры GaO_6 шестью группами IO_3 связываются в слой $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]$ [143].

Иодат $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$ [144] может рассматриваться как продукт алиовалентного замещения части позиций атомов лития в структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ катионами M^{III} по схеме $[4\text{Li}^{\text{I}} \Rightarrow \text{Li}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{III}}]$, что преобразует одномерные цепи из октаэдров LiO_6 и групп IO_3 в кристалле $\alpha\text{-LiIO}_3$ в 2D слой $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]$ в $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$, а изолированные октаэдры LiO_6 в двухкатионном иодате размещаются между слоями. Кристаллы $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$ демонстрируют высокую НЛО активность ($12 \times \text{KH}_2\text{PO}_4$ и $14 \times \text{KH}_2\text{PO}_4$, соответственно).

Индиевые производные данной стехиометрии кристаллизуются в ЦС пространственных группах (табл. 13). Структура $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ [145] принадлежит триклинной $P-1$, а $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ к моноклинной $P2_1/c$. В их основе лежат одномерные цепи $[\text{In}(\text{IO}_3)_4]$, построенные из октаэдров InO_6 и групп IO_3 (рис. 33). При взаимном расположении анионных иодатных групп их поляризация оказывается взаимокомпенсированной.

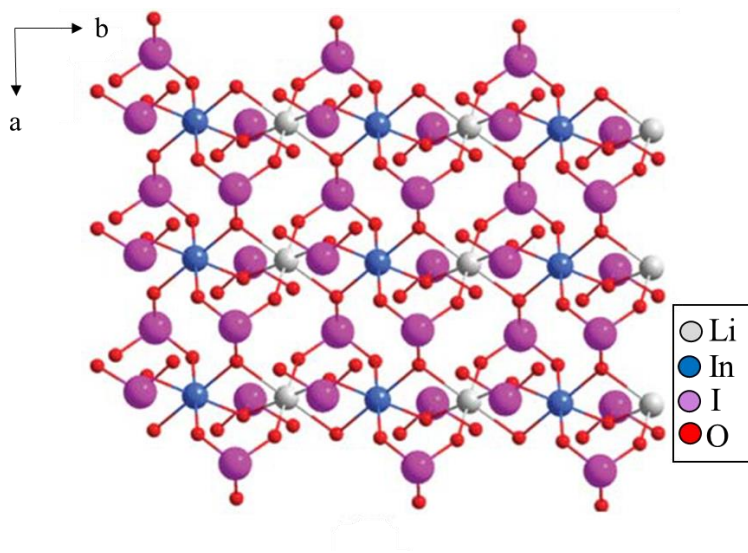


Рис. 33. Одномерный слой в структуре иодата $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$.

Набор рассмотренных структур, очевидно, лимитирован размером иона щелочного металла. Крупные щелочные катионы формируют кристаллы иного состава $\text{A}_3\text{In}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$).

Важно отметить возможность замены части ионов IO_3^- в $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ на фторид анионы с образованием $\text{NaGaF}(\text{IO}_3)_3$ [143], который кристаллизуется уже в ЦС пространственной группе. При таком замещении двумерный фрагмент $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]$ в $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ преобразуется в одномерную цепь $[\text{GaF}(\text{IO}_3)_3]$, что сопровождается изменением системы расположения анионов IO_3^- от параллельных в $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ к антипараллельным в $\text{NaGaF}(\text{IO}_3)_3$ [143] (рис. 34).

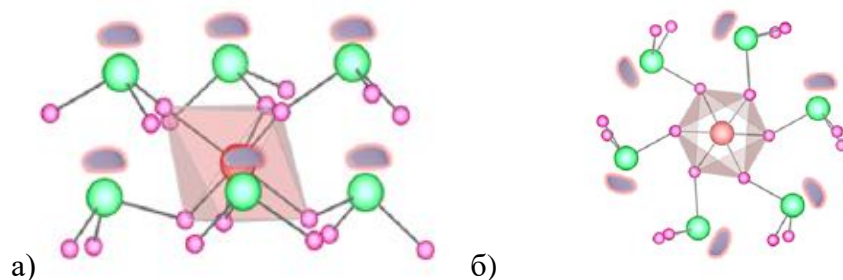


Рис. 34. а) Кластер $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ с группами IO_3 , расположенными параллельно; (б) кластер $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ с группами IO_3 , расположенными антипараллельно [143].

С точки зрения обсуждённой выше изоструктурности фаз состава $\text{ALn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$), несколько неожиданной оказывается ее отсутствие между структурами $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ [146]. Нет однотипности и в построении $\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ [146]. Первая из упомянутых фаз кристаллизуется в пространственной группе $P-1$, вторая – в $P2_1/c$. В обоих кристаллах основой структур являются одномерные лентообразные анионные цепи $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]$, сформированные искаженными октаэдрами $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ и шестью группами IO_3 . Между цепями находятся ионы серебра, которые в галлиевом соединении координированы семью оксидными лигандами, а в индиевом – шестью.

Семейство сложных иодатов $\text{AAu}(\text{IO}_3)_4$ включает в свой состав производные с $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [147, 148], которые кристаллизуются в разных пространственных группах, но в основе всех структур лежат анионы $[\text{Au}(\text{IO}_3)_4]^-$, сформированные плоским ансамблем AuO_4 и 4-мя группами IO_3 , разделенные ионами щелочного металла. Для всех этих соединений (кроме $\text{RbAu}(\text{IO}_3)_4$) характерно наличие двух полиморфных модификаций, реализуемых в разных температурных и тензометрических условиях проведения гидротермального процесса.

Главной структурной особенностью этих фаз является их кристаллохимические и функциональные особенности. Она заключается в геометрии построения ансамбля $\text{Au}(\text{IO}_3)_4$: участвующие в нем группы IO_3 могут располагаться по одну сторону от плоскости AuO_4 или по разные стороны от нее (рис. 35). Этим в первую очередь

определяется набор изоструктурных соединений в этой группе фаз. Все НЦС структуры (α -NaAu(IO₃)₄ [147], β -KAu(IO₃)₄ [148], RbAu(IO₃)₄ [147], α -CsAu(IO₃)₄ [147]) обладают иодатными группами, размещенными с одной стороны плоскости квадрата AuO₄ (цис-конфигурация), как это проиллюстрировано на рис. 35а на примере α -NaAu(IO₃)₄. Свое воздействие на геометрию строительных единиц оказывает и природа щелочного катиона. Усредненное расстояние четырех ионов IO₃⁻ от плоскости AuO₄ в решетках указанных иодатов составляет 1.613 Å, 1.632 Å, 1.687 Å, 1.583 Å. Такие анионы [Au(IO₃)₄]⁻ полярны вдоль оси, перпендикулярной плоскости AuO₄.

ЦС структура содержит анионы [Au(IO₃)₄]⁻, с иодатными группами, расположенными по обе стороны плоскости AuO₄ (транс-конфигурация), как в β -NaAu(IO₃)₄, на рис. 35б.

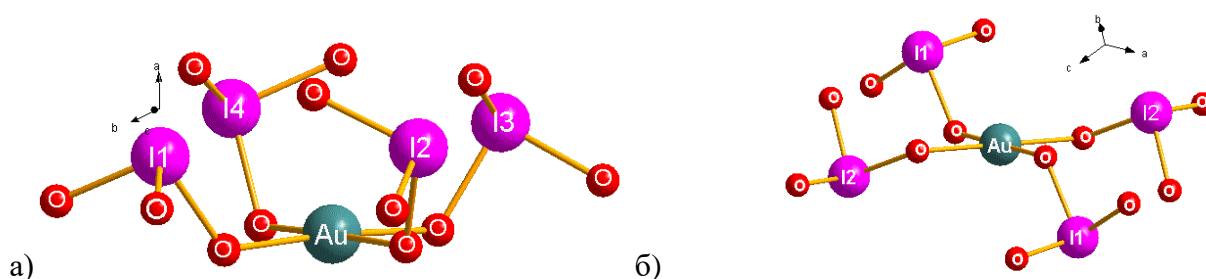
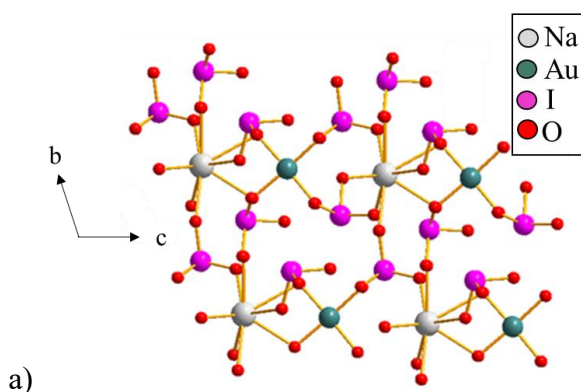


Рис. 35. Конфигурация аниона [Au(IO₃)₄]⁻ в α -NaAu(IO₃)₄ (а), в β -NaAu(IO₃)₄ (б).

Как полярные, так и неполярные анионы [Au(IO₃)₄]⁻ соединяются щелочными катионами в 3D каркасную структуру (например, рис. 36). Ионы натрия в α -NaAu(IO₃)₄ координированы восемью атомами кислорода (расстояния Na-O 2.500(14) – 3.000(15) Å), в β -NaAu(IO₃)₄ – октаэдрически (расстояния Na-O 2.400(3) – 2.416(3) Å). Координационные числа крупных катионов ЩМ возрастают в их соединениях до 12, что обеспечено 8 иодатными группами (расстояния Rb - O в RbAu(IO₃)₄ составляют 2.863(15) – 3.438(17) Å, расстояния Cs - O в α -CsAu(IO₃)₄ 2.966(9) – 3.520(9) Å) и до 11 в β -CsAu(IO₃)₄ (расстояния Cs - O 3.040(5) – 3.732(5) Å).



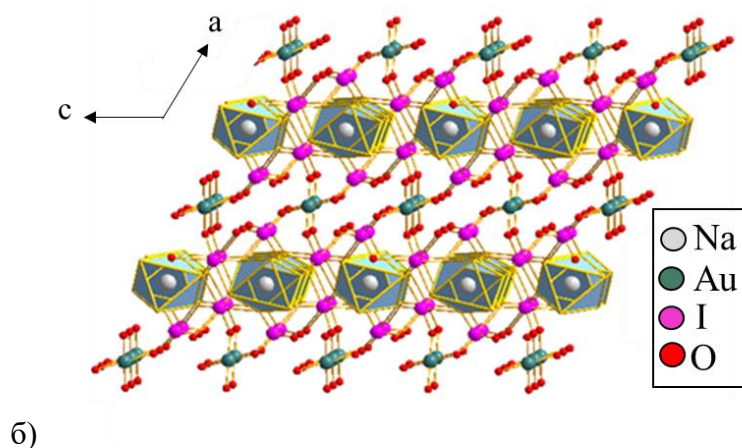


Рис. 36. Кристаллическая структура α - $\text{NaAu}(\text{IO}_3)_4$ (а) и β - $\text{NaAu}(\text{IO}_3)_4$ (б).

В случае с $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ катионы серебра преобразуют анионы $[\text{Au}(\text{IO}_3)_4]^-$ в слои.

Таким образом, кристаллохимические особенности и вытекающие отсюда функциональные характеристики сложных иодатов $\text{AM}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$) (табл. 13) определяются в первую очередь природой катиона M^{III} , которые «уточняются» типом щелочного противокатиона. Для $\text{M}^{\text{III}} = \text{РЗЭ}$ из числа ЩМ пригоден только ион натрия (или серебра), несмотря на достаточно большой интервал в величинах ионных радиусов задействованных РЗЭ ($0.87 \text{ \AA} - 1.160 \text{ \AA}$ [64]). Основа структуры – сдвоенный слой, сформированный квадратной антипризмой LnO_8 и восемью иодат-ионами IO_3^- .

Таблица 13. Основные структурные особенности фаз типа $\text{AM}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$.

| Тип M^{III} | Радиус M^{III} (Å) | Вид ЩМ | Радиус ЩМ (Å) | Полиэдр ЩМ | Полиэдр M^{III} | Анион | Особенности структуры |
|-----------------------------|------------------------------------|------------------|---|---|--|--|--|
| РЗЭ | 0.977 – 1.160 | Na | 1.18 (КЧ = 8) | $\text{Na}(1)\text{O}_8$ $\text{Na}(2)\text{O}_8$ | Кв. антипризма $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_8$ | Две $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_8$ через IO_3^- в пары. Димер $\text{M}_2(\text{IO}_3)_{15}$ | Димеры $\text{M}_2(\text{IO}_3)_{15}$ через IO_3 в сдвоенный слой $[\text{M}(\text{IO}_3)_4]$ с каналами вдоль оси b, заполненные атомами Na. |
| 13 группа Ga In | 0.62 (КЧ = 6) 0.80 | Li Na | 0.76 (КЧ = 6) 1.02 | Октаэдр MO_6 | Октаэдр GaO_6 InO_6 | $\text{M}(\text{IO}_3)_6$ | Октаэдры $\text{Ga}(\text{IO}_3)_6$ шестью группами IO_3 в 2D гофрированный слой $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]_{\infty}^-$ |
| Металлы d^8 Au | 0.68 (КЧ = 4) | Na, Rb, Cs | 1.02 (КЧ = 6) 1.72 (КЧ = 12) 1.88 (КЧ = 12) | NaO_6 RbO_{12} CsO_{12} CsO_{11} | Квадрат AuO_4 | $\text{Au}(\text{IO}_3)_4$ | Анионы $[\text{Au}(\text{IO}_3)_4]^-$ полиэдрами ЩМ в 3D каркас |

1.5. Обзор отдельных соединений исследуемого типа

Все остальные варианты интересующего нас вида соединений были представлены отдельными разрозненными представителями: $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113], $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149], $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ [127], $\text{K}_x\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ ($x \sim 3$) [109]. В период выполнения нашего исследования появились некоторые новые публикации на очерченную тему, что мы рассмотрим при обсуждении наших результатов.

В основе структур $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113] и $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149] лежит блок $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]^{4-}$, сформированный искаженным кубом CeO_8 , образованным атомами кислорода из восьми иодат-ионов IO_3^- (рис. 37). Но дальнейшее строительство структур идет по разным алгоритмам.

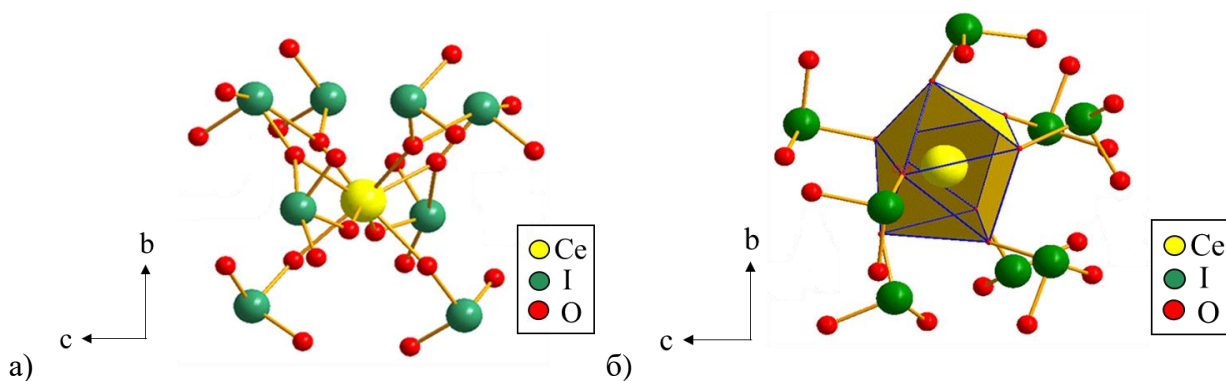


Рис. 37. Группировка $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ в структуре (а) $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113] и (б) $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149].

В $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ одиночные блоки $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ связываются восьмивершинниками калия в каркас, а анионы IO_3^- , не участвующие в формировании единиц $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$, выступают в качестве дополнительной сшивки полиэдров калия (рис. 38) [113]. Следует отметить, что основополагающий фундаментальный элемент $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ является полярным, но структура кристалла в целом оказывается centrosymmetrichной (пр. гр. $C2/c$) [113].

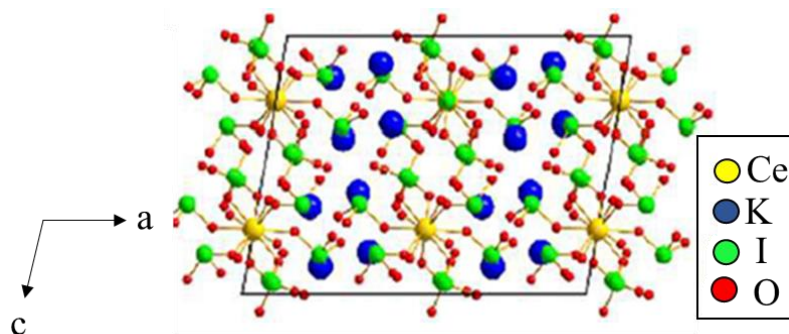


Рис. 38. Кристаллическая структура $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113].

В $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ описанные блоки $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ связываются иодатными группами в слои, между которыми размещены атомы рубидия (рис. 39), которые координированы также 8 атомами кислорода (Rb-O 2.849(5) – 3.470(5) Å), что приводит к формированию трехмерной каркасной структуры (пр. гр. $P-1$) [149].

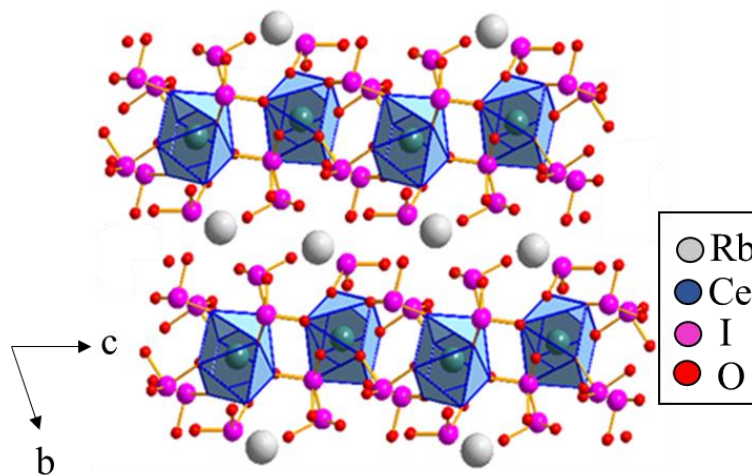


Рис. 39. Кристаллическая структура $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149].

Третий иодат $\text{K}_x\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ ($x \sim 3$) интересен тем, что он представляет собой фазу, в которой церий может выступать в разных степенях окисления. Основной структурной единицей здесь по-прежнему является CeO_8 (Ce-O 2.36(2) – 2.47(18) Å), но в данном случае три таких полиэдра и три группы IO_3 состыковываются так, что в структуре возникают гексагональные каналы (рис. 40а) [109] диаметром 5.6–5.7 Å, которые могут вмещать различное количество противоионов. Таким образом, валентность Ce может изменяться по мере изменения содержания различных катионов.

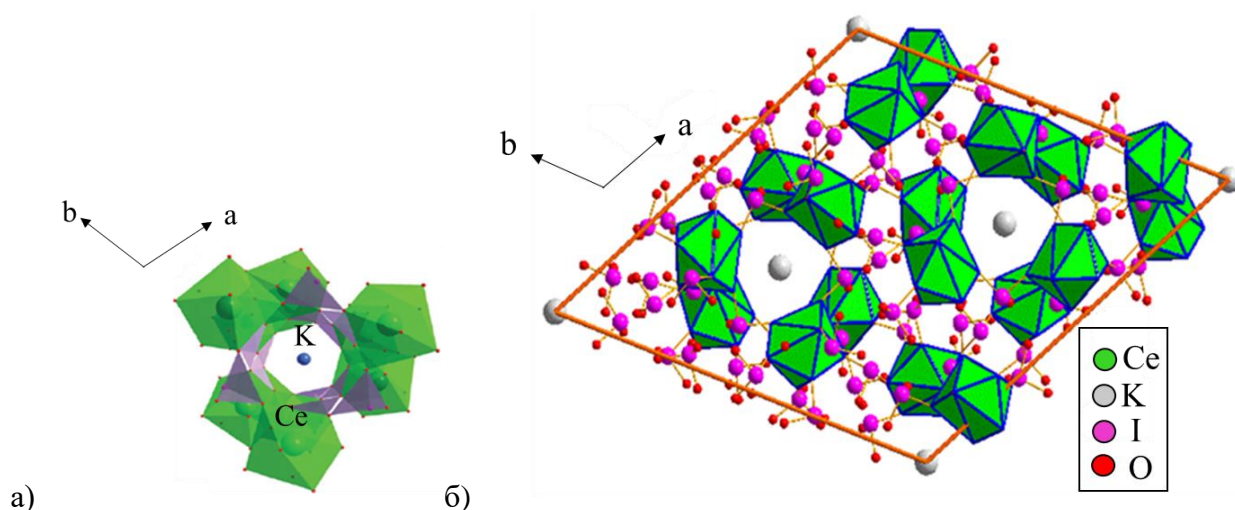


Рис. 40. (а) Гексагональные каналы между полиэдрами CeO_8 и группами IO_3 в структуре $\text{K}_3\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$;

(б) Кристаллическая структура $\text{K}_3\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ [109].

В случае калия каналы заполнены полностью, т.е. стехиометрия соединения $\text{K}_3\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$, и степень окисления Ce +3,67 (для сравнения: в случае La^{+3} - $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ и $\text{Ce}^{+3.9}$) [109]. Описываемое соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$ [109]. Способность церия менять в рамках этой структуры степень окисления позволяет, в принципе, оценить влияние этого фактора на интенсивность сигнала ГВГ. Теоретический анализ этой проблемы авторами [109] привел к заключению о том, что хотя свой вклад в ГВГ-отклик кристалла вносят как иодатные группы так и CeO_8 единицы, роль первых несравненно выше, и невозможно оценить влияние столь малых изменений в степени окисления церия на конечную величину сигнала.

Для нас важно, что в двух соединениях $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ и $\text{K}_3\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$, построенных практически из одних и тех же элементов и структурных единиц, получили, с позиций функциональных свойств, разные результаты, обусловленные разным способом сочленения полиэдров CeO_8 иодатными группами.

Скандийсодержащий иодат $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ [127] кристаллизуется в нецентросимметричной структуре (пр. гр. $Fdd2$). Здесь атомы калия также координированы восемью атомами кислорода ($\text{K1-O} = 2.886(15) \text{ \AA} - 3.168(15) \text{ \AA}$; $\text{K2-O} = 2.730(16) \text{ \AA} - 3.135(14) \text{ \AA}$), а атомы скандия формируют октаэдры $[\text{ScO}_6]$ ($\text{Sc-O} = 2.035(7) \text{ \AA} - 2.137(14) \text{ \AA}$).

Деформированные восьмивершинники калия, обобщая свои ребра, формируют трехмерные сети, из которых создаются зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль $[100]$ (рис. 41).

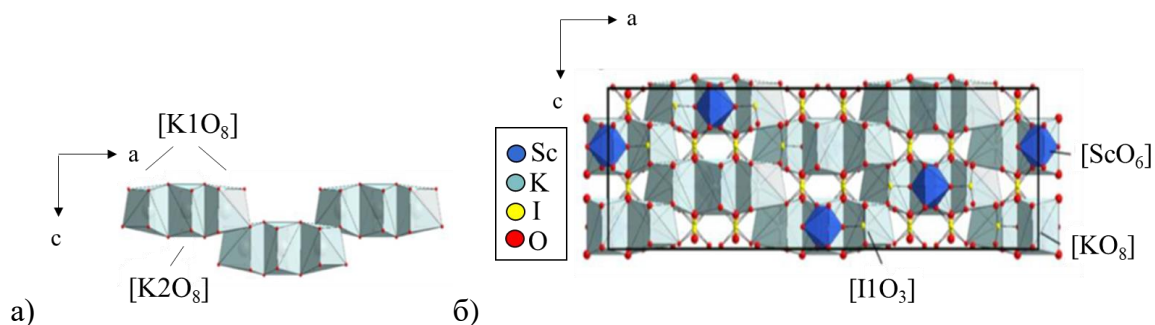


Рис. 41. (а) Цепи из тримеров $[K_3O_{18}]$ в $K_3Sc(IO_3)_6$; б) кристаллическая структура $K_3Sc(IO_3)_6$ [127].

Одна из трех иодатных группировок $I(1)O_3$ связывает между собой один октаэдр ScO_6 и два куба $K(1)O_8$, и в структуре имеются чередующиеся тригональные пирамиды $I(2)O_3$ и $I(3)O_3$. В итоге образуется каркас, изображенный на рис. 41б.

Описанный кристалл демонстрирует достаточно интенсивный сигнал ГВГ ($2.8 \times KN_2PO_4$) [127].

Незамещенный иодат $Rb_3Sc(IO_3)_6$ известен в двух вариантах (табл. 14): оба принадлежат к моноклинной пространственной группе Pc , обладают близкими параметрами a , c и отличаются практически лишь величиной параметра b . Доминирование одного или другого варианта этого соединения в продукте гидротермального синтеза связано со степенью заполнения автоклава (25% или 80%) [150]. Индий содержащий иодат $K_3In(IO_3)_6$ существует в виде двух (α , β) модификаций, принадлежащих пространственным группам $Fdd2$ и $P-1$, соответственно. Такая особенность этих соединений дает основание полагать, что в изучаемых системах возможно обнаружение новых производных, способных генерировать сигнал второй оптической гармоники.

Интенсивность сигнала второй оптической гармоники, генерируемого α - $Rb_3Sc(IO_3)_6$ [150] с упорядоченным характером структуры выше интенсивности такого сигнала, излучаемого β - $Rb_3Sc(IO_3)_6$ [150], в котором наблюдается разупорядочение в ячейке. Подобное заключение справедливо и для двух схожих структур $K_3Sc(IO_3)_6$ и α - $K_3In(IO_3)_6$: оба принадлежат пространственной группе $Fdd2$ [127, 151] и имеют в качестве фундаментальной структурной единицы $[M(IO_3)_6]$, и в $K_3Sc(IO_3)_6$ IO_3 – группы разупорядочены.

В анализируемой группе кислых иодатов (табл. 14) неподеленные электронные пары на группировках IO_3 расположены таким образом, что их локальные дипольные моменты компенсируют друг друга, делая материалы неполярными.

Таблица 14. Параметры элементарных ячеек иодатов $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$, где $\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$.

| Иодат | Пр. гр. | Параметры элементарных ячеек | | | | Источник |
|--|---------|------------------------------|-----------------|-----------------|---|----------|
| | | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | Угол, ° | |
| $\alpha\text{-Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ | Pc | 7.1147 | 20.1463 | 7.0991 | $\beta=107.62$ | [150] |
| $\beta\text{-Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ | Pc | 7.1166 | 40.3039 | 7.1009 | $\beta=107.598$ | [150] |
| $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ | $Fdd2$ | 39.507 | 8.251 | 11.328 | — | [127] |
| $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ | $Fdd2$ | 39.596 | 8.2984 | 11.258 | — | [151] |
| $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ | $P-1$ | 6.9441 | 7.0685 | 10.639 | $\alpha=98.14$ $\beta=108.77$ $\gamma=102.72$ | [151] |

Как следует из изложенного ранее, для синтеза кислых иодатов предпочтительна среда с более низким значением pH ($\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ осаждается из растворов с pH ~ 0.3 , а $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ образуется при pH > 0.5 [150]). Два указанных фактора могут дать направление поиска иодатов заданного типа.

1.6. Кристаллохимические особенности иодат-фторидов металлов

Одной из привлекательных особенностей иодатов металлов является возможность частичной замены иодат-ионов в их составе на ионы фтора, что, во-первых, приводит к обогащению структурных разновидностей фаз, а кроме того способствует уменьшению их локальной симметрии, расширению запрещенной зоны и повышению порога повреждения, вызываемого лазером (LIDT) [3, 152].

Заявленные соединения можно разделить на два типа: иодат-фториды, в которых анионы F^- связаны только с катионом металла, и фториодаты, в которых помимо связи с катионом металла, реализуется прямая связь $\text{I}^{+5}\text{-F}^-$. Мы в дальнейшем своем изложении будем придерживаться единой номенклатуры, именуя фторсодержащие иодатные фазы как иодат-фториды. За последние годы описано более 50 таких соединений, около 70% из которых имеют нецентросимметричные структуры (рис. 42), в то время как в «чисто» иодатных производных доля таких фаз равняется $\sim 42\%$ [3].

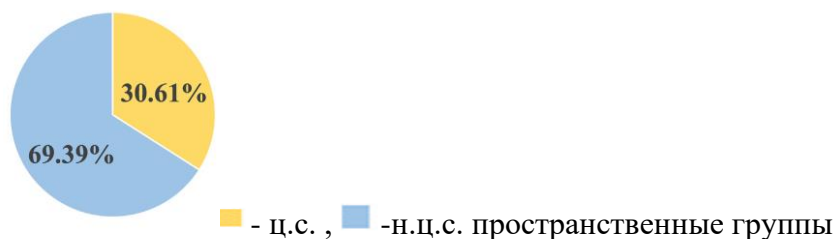


Рис. 42. Статистика распределения иодат-фторидов по типам пространственных групп [3].

Большинство описанных иодат-фторидов имеет сложный катионный состав [3]. Проследить же влияние фторирования иодатов нагляднее всего можно на простых, наиболее полно охарактеризованных производных ЩМ и ЩЗМ. Мы, в соответствии с нашими конечными интересами, рассмотрим также иодат-фториды Ln^{3+} и Ce^{4+} .

Сведения о иодат-фторидах ЩМ собраны в таблице 15 [81, 85, 153-156], где для удобства воспроизводим кристаллографические параметры и соответствующих иодатов, обсужденные в предыдущем разделе.

Таблица 15. Кристаллографические параметры иодатов MIO_3 ($\text{M} = \text{ЩМ}$) и иодат-фторидов MIO_2F_2 [81, 85, 152-155].

| Фаза | NaIO_3 | NaIO_2F_2 | KIO_3 | KIO_2F_2 | RbIO_3 | RbIO_2F_2 | CsIO_3 | CsIO_2F_2 |
|-------------------|-----------------|---------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| Тип структуры | ЦС | ЦС | НЦС | НЦС | НЦС | НЦС | НЦС | НЦС |
| Пр. гр. | $Pbnm$ | $Cmcm$ | $R3$ | $P2_1$ | $R3m$ | $P2_1$ | $R3m$ | $P2_1$ |
| $a, \text{\AA}$ | 5.7500 | 6.9287 | 8.9481 | 8.39430 | 6.413 | 8.567 | 6.6051 | 8.781 |
| $b, \text{\AA}$ | 6.3953 | 7.2735 | 8.9481 | 5.97918 | 6.413 | 6.151 | 6.6051 | 6.3771 |
| $c, \text{\AA}$ | 8.1280 | 7.3503 | 8.9481 | 8.44680 | 7.854 | 8.652 | 8.087 | 8.868 |
| $\alpha, ^\circ$ | 90 | 90 | 89.950 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| $\beta, ^\circ$ | 90 | 90 | 89.950 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| $V, \text{\AA}^3$ | 298.89 | 370.42 | 716.46 | 423.95 | 279.73 | 455.92 | 305.54 | 496.58 |
| Z | 4 | 4 | 8 | 4 | 3 | 4 | 3 | 4 |

Основной элемент перестройки структуры при переходе от иодатов к иодат-фторидам – замещение ионов IO_3^- на два аниона F^- с формированием нового структурного элемента, в котором центральный ион I^{+5} окружен двумя экваториальными атомами кислорода (расстояние $\text{I-O} \sim 1.76 \text{ \AA}$) и двумя аксиальными атомами фтора (расстояние $\text{I-F} \sim 2.0 \text{ \AA}$) по мотиву тригональной бипирамиды $\text{IO}_2\text{F}_2\text{E}$, пятая вершина которой занята неподеленной электронной парой E . Если принять во внимание более удаленные ($\sim 2.82 \text{ \AA}$) кислородные лиганды, то полиэдр может быть описан как пентагональная бипирамида

$\text{IO}_4\text{F}_2\text{E}$; если же не включать в число лигандов неподеленную электронную пару E, то координация – искаженная октаэдрическая (рис. 43, 44).

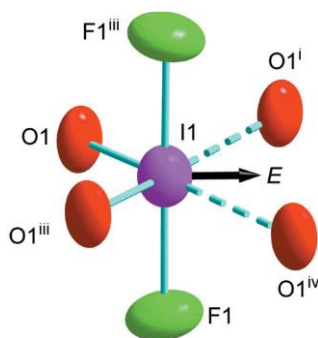


Рис. 43. Координация I^{+5} в NaIO_2F_2 [153].

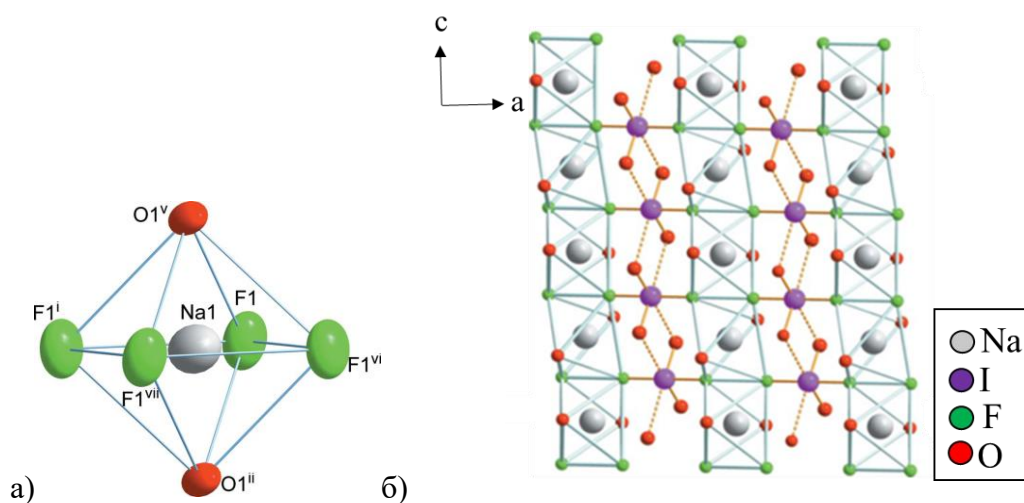


Рис. 44. Координационный полиэдр Na^+ в NaIO_2F_2 (а) и кристаллическая структура NaIO_2F_2 (б) [154].

В NaIO_2F_2 атом иода координирован октаэдрически (рис. 43), а ион Na^+ находится в центре почти правильного октаэдра NaO_2F_4 (Na—O 2.3124(18) Å, Na—F 2.3627(11) Å), основание которого образовано 4 атомами фтора, а в вершинах расположены атомы кислорода (рис. 44а) [154].

Октаэдры IO_4F_2 , обобщая кислородные ребра, образуют цепочки вдоль оси c . В том же направлении со сдвигом на $c/4$ вытянуты цепочки, составленные из октаэдров NaO_2F_4 путем объединения фторсодержащих ребер. Эти две цепочки через общие фторные вершины соединяются в слои, которые связываются между собой через кислородную вершину октаэдров NaO_2F_4 . Поэтому структура толкуется как гладкий трехмерный массив (рис. 44б) [154].

Структура KIO_2F_2 сформирована из строительных единиц (рис. 45), аналогичных выделенным в NaIO_2F_2 . Однако увеличение ионного радиуса щелочного металла привело к полному разделению гофрированных слоев из полиэдров IO_2F_2 , чередующихся со слегка скрученными квадратными слоями полиэдров K^+ [154, 156].

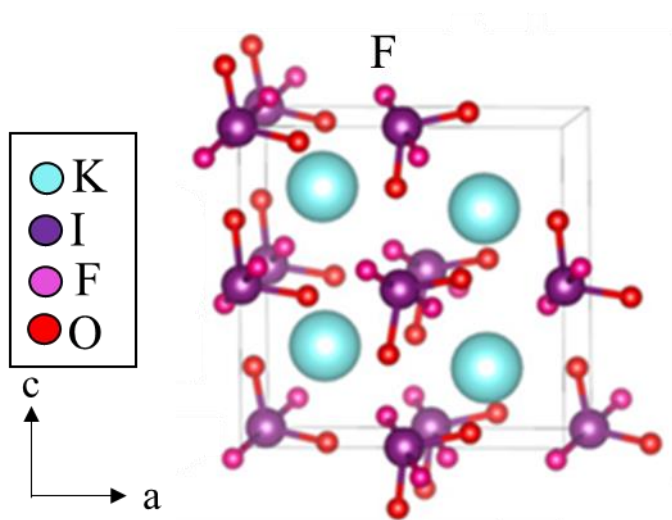


Рис. 45. Кристаллическая структура KIO_2F_2 [155].

Особенности перехода от RbIO_3 к RbIO_2F_2 видны из рис. 46 [81]. Замена иодат-иона на два иона фтора в RbIO_3 привела к трансформации координации атома иода в тетрагональную смешаноанионную, сформированную двумя атомами фтора (длины связей I-F 1.985(3) и 2.017(3) Å) и двумя атомами кислорода (1.764(4) и 1.777(3) Å).

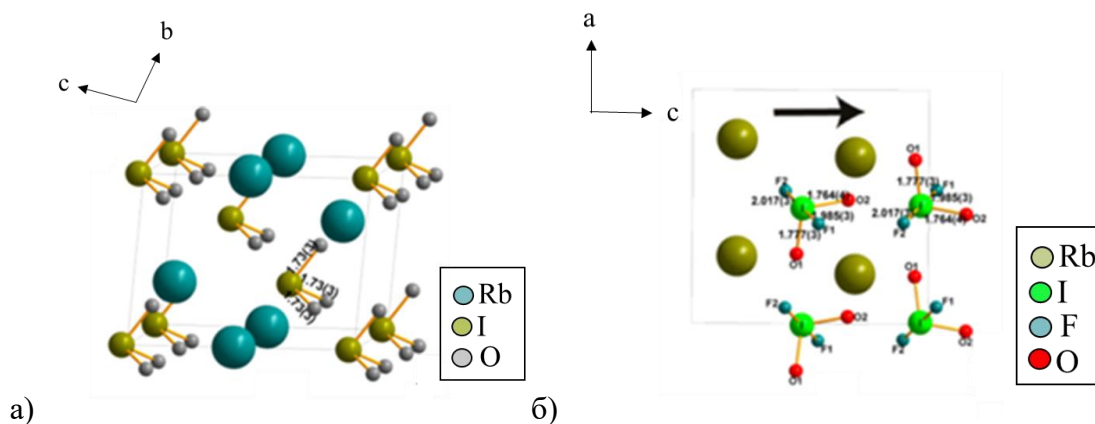


Рис. 46. Кристаллическая структура (а) RbIO_3 и (б) RbIO_2F_2 [81].

Валентный угол F2-I-F1 равен почти 180° , и это означает, что дипольные моменты связей I-F1 и I-F2 почти гасят друг друга. Схожим образом половина кислородных связей O1-I почти параллельна оси a и практически не вносит вклад в дипольный момент группировки IO_2F_2 , в то время как связи O2-I почти параллельны оси c , и они

ответственны за дипольный момент кристалла в целом. Это обеспечивает заметный ГВГ отклик ($2.2 \times \text{KDP}$) иодат-фторида RbIO_2F_2 [81].

При такой трансформации иодата цезия CsIO_3 (рис. 47) его каркасная структура преобразовалась в слоистую, где слои Cs-O/F протянулись параллельно ac на расстоянии 6.377 \AA друг от друга [85].

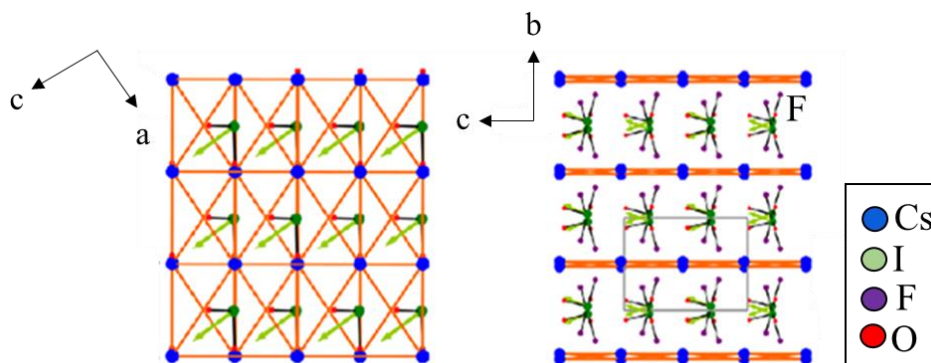


Рис. 47. Кристаллическая структура CsIO_3 (а) и CsIO_2F_2 (б) [85].

Композиционные и структурные изменения, связанные с введением фтора в состав рассмотренных иодатов, сказались и на функциональных характеристиках кристаллов. Фторированные фазы тяжелых ЩМ (табл. 15) сохраняют принадлежность к нецентросимметричным структурам, демонстрируя способность к генерации второй оптической гармоники, но меньшей интенсивности по сравнению со своими прототипами, но в то же время обладают большей областью спектральной прозрачности и большей устойчивостью к разрушению лазерным излучением.

Количественный анализ, оценивающий вклад групп (IO_3) и (IO_2F_2) в коэффициент генерации второй оптической гармоники для рассматриваемых соединений, показал, что введение фтора в иодатные производные позволяет сбалансировать параметры генерируемого сигнала второй оптической гармоники и их двулучепреломления [157].

Структурная единица во всех только что описанных соединениях имела состав IO_2F_2 . С её участием построены кристаллы большинства фаз рассматриваемого класса. Однако известны иодат-фторидные единицы и других составов.

Одна из них обнаружена в соединении CsIOF_4 (пр. гр. $Pm\bar{c}n$) [158]. Здесь анионная группа имеет состав $(\text{IOF}_4)^-$, который включает в себя 4 атома фтора в экваториальной плоскости и один атом кислорода в аксиальной позиции (рис. 48а). В целом структура CsIOF_4 представляет собой трехмерную сетку из связанных между собой десятивершинников CsI_8O_2 с протяженными каналами, в которых размещены атомы иода (рис. 48б).

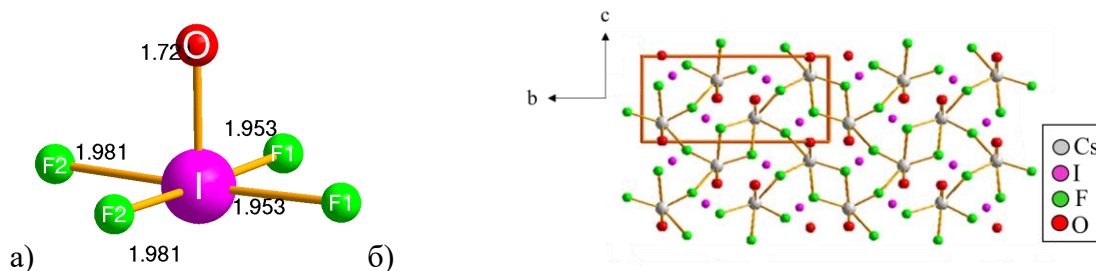


Рис. 48. (а) Группировка IOF_4 в соединении CsIOF_4 ; б) кристаллическая структура CsIOF_4 [158].

Другой вариант иодат-фторидной структурной единицы найден в $\text{SrI}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [152]. В этом соединении строительной единицей является димер $\text{I}_2\text{O}_5\text{F}_2$, составленный из двух тетраэдров $(\text{IO}_3\text{F})^{2-}$, соединенных общим кислородным атомом (рис. 49). Координационные дестивершинники SrO_5F_5 объединяют эти димеры в каркас [152].

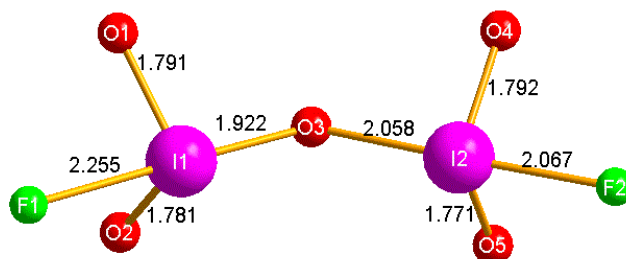


Рис. 49. Димер $\text{I}_2\text{O}_5\text{F}_2$ в структуре $\text{SrI}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [152].

В бариевой системе фазы, аналогичной только что описанной, не обнаружено. Структура $\text{Ba}(\text{IO}_2\text{F}_2)_2$ базируется на «классической» иодат-фторидной единице IO_2F_2 [152]. Другая фаза $\text{Ba}(\text{IO}_3)\text{F}$ построена восьмивершинниками BaO_4F_4 (расстояния $\text{Ba} - \text{O}$ и $\text{Ba} - \text{F}$ 2.774(4) – 3.287(4) Å и 2.622(3) – 2.640(2) Å, соответственно) и иодат-ионом IO_3^- с формированием трехмерной структуры (рис. 50) [159].

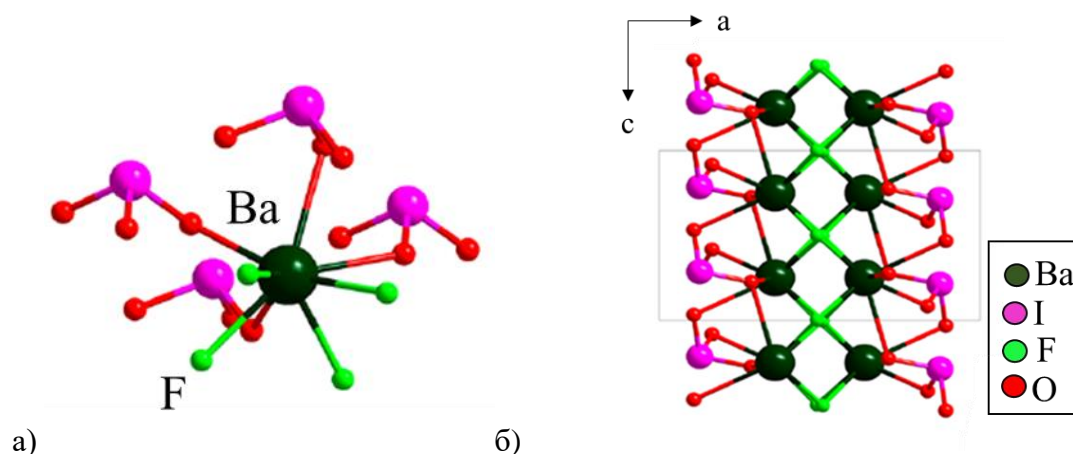


Рис. 50. (а) Полиэдр BaO_4F_4 со связанными с ним группировками IO_3 в $\text{Ba}(\text{IO}_3)\text{F}$; (б) кристаллическая структура $\text{Ba}(\text{IO}_3)\text{F}$ [159].

Иодат-фториды ЦЗМ характеризуются широкой областью спектральной прозрачности, включая УФ диапазон, высоким двулучепреломлением, но пространственное расположение в кристаллах иодат-фторидных групп приводит к взаимокompенсации соответствующих диполей и, как следствие, к отсутствию эффекта генерации второй гармоники.

Среди производных Ln^{3+} пока описан только $\text{Y}(\text{IO}_3)_2\text{F}$ [160], а соединений Ce^{4+} известно несколько: $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3\text{F}$ [61, 117, 161].

$\text{Y}(\text{IO}_3)_2\text{F}$ кристаллизуется в полярной группе $P6_3$ [160], и его структура построена из тех же строительных элементов, что и в $\text{Ba}(\text{IO}_3)\text{F}$. Однако, отличие структуры $\text{Y}(\text{IO}_3)_2\text{F}$ заключается в наличии одномерных спиралевидных цепей из координационных восьмивершинников $[\text{YO}_6\text{F}_2]$ (длины связей $\text{Y}-\text{O}$ 2.33(2) – 2.55(2) Å, $\text{Y}-\text{F}$ 2.14(2) – 2.22(2) Å) с фторидными мостиками, соединенными анионами IO_3^- в трехмерный каркас (рис. 51) [160].

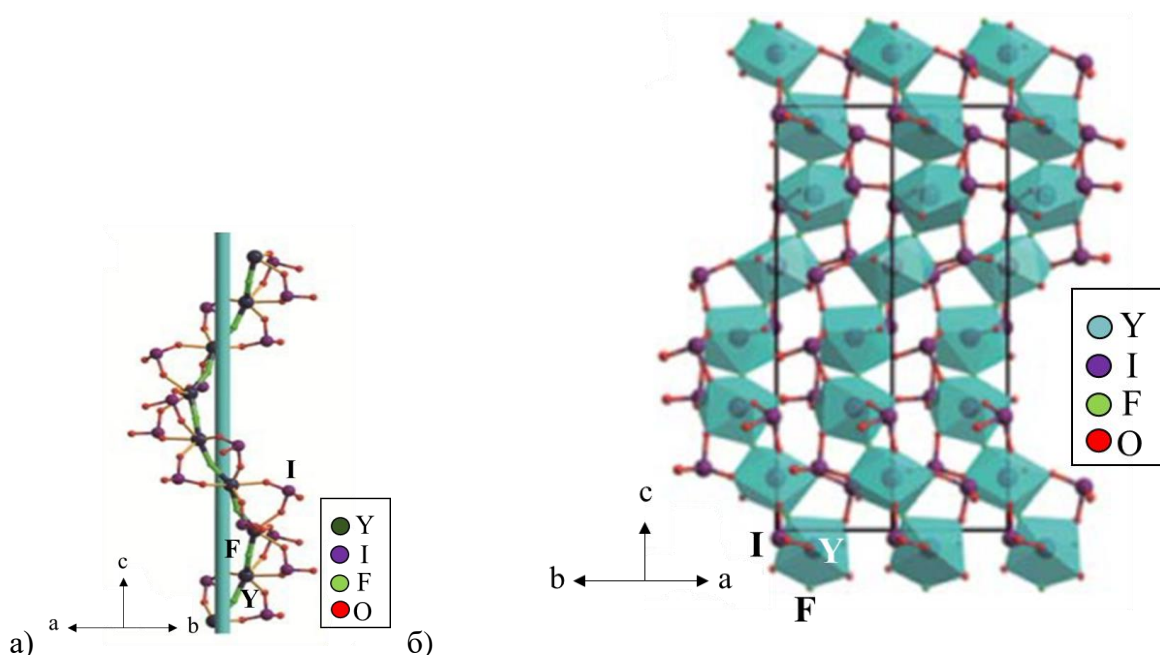


Рис. 51. а) Спиралеобразная цепь в $Y(IO_3)_2F$; б) кристаллическая структура $Y(IO_3)_2F$ [160].

Полярное расположение групп IO_3 обусловлено поляризационным эффектом спиральных цепей $[YO_6F_2]$. Это подтверждается сравнением описываемой и структур $Y(SO_4)F$ ($Pmna$) [162], $Y(SeO_3)F$ ($P2_1/c$) [163] и $NaYF(PO_4)$ ($C2/m$) [164]. Все три кристалла содержат полиэдры $[YO_6F_2]$ и принадлежат центросимметричным пространственным группам. Восьмивершинники $[YO_6F_2]$ в $NaYF(PO_4)$ содержат фторид анион в цис положении, что препятствуют образованию моноцепочек, а в двух других структурах они в транс положении, что способствуют образованию моноцепей, но они являются линейными, а не спиральными, что приводит к появлению центров инверсии.

Как мы отметили в разделе 1.2, иодат $Ce(IO_3)_4$ существует в двух полиморфных формах: центросимметричной ($P4_2/n$) и нецентросимметричной ($R3c$) [60, 61], возникающих при их синтезе разными методами, и о возможных взаимных превращениях, которых пока ничего не известно.

Замена одного иодат-иона на фторид-ион в описанной фазе привела к возникновению во фторсодержащей структуре двух типов полиэдров церия. Один атом церия в $Ce(IO_3)_3F$ [161] образует координационный девятивершинник CeO_7F_2 , другой – восьмивершинник CeO_6F_2 (длины связей $Ce - O$ 2.261(3) – 2.873(4) Å; $Ce - F$ 2.177(2) – 2.243(2) Å). Эти полиэдры связываются друг с другом через атомы фтора с образованием цепочек вдоль оси b , которые в поперечном направлении соединяются одним набором групп IO_3 в слой $[Ce(IO_3)F]_2$, параллельный плоскости ab , а другими группами IO_3 соседние слои $[Ce(IO_3)F]_2$ собираются в двойные слои, располагающиеся вдоль оси c , и

структура $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3\text{F}$, таким образом, является слоистой (рис. 52), принадлежащей центросимметричной пространственной группе [161].

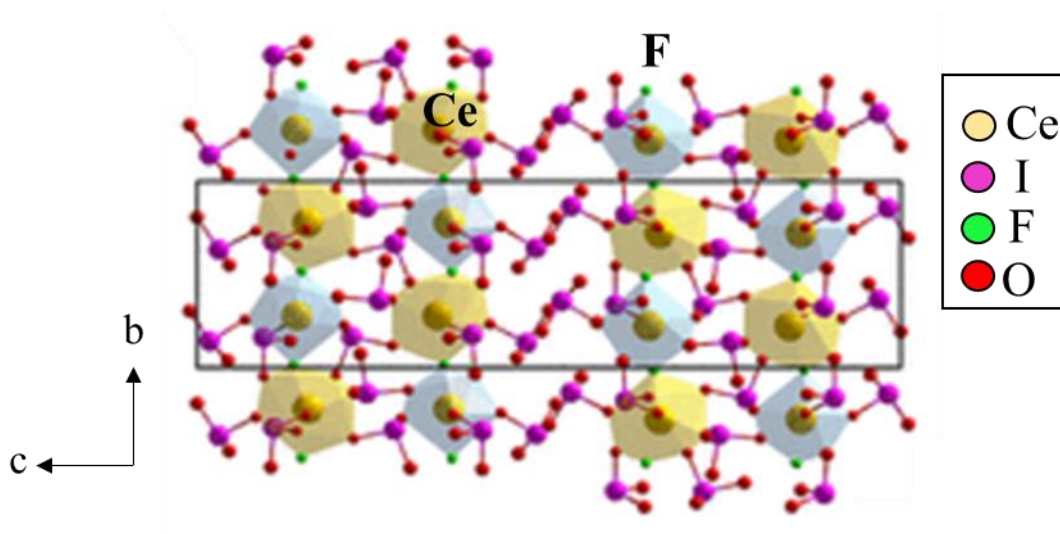


Рис. 52. Кристаллическая структура $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3\text{F}$ [161].

Замена еще одной группы IO_3 на ион фтора внесла существенные изменения в структуру конечной фазы $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$, принадлежащую к нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$. Структура $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ включает один кристаллографически независимый атом церия, который имеет смешанную координацию, сформированную шестью атомами кислорода, (находящихся на расстояниях $2.286(10) - 2.555(10) \text{ \AA}$ [61] от центрального атома), позаимствованными у шести групп IO_3 , и двумя атомами фтора (удаленными на расстояние $2.109(9) - 2.214(8) \text{ \AA}$) [61]. Авторы [117] включают в число координирующих ион церия третий атом фтора, что, на наш взгляд, неоправданно, поскольку в [61] показано, что сумма валентных усилий для связей церия составляет 4.06 уже при учете только двух атомов фтора. Эти полиэдры CeO_6F_2 , сочленяясь через атомы фтора, формируют цепи, протянувшиеся вдоль направления a . Анионы IO_3^- , обобщая кислородные вершины с соседними цериевыми цепями, формируют двумерные слои (рис. 53а), которые затем объединяются в трехмерный каркас (рис. 53б)

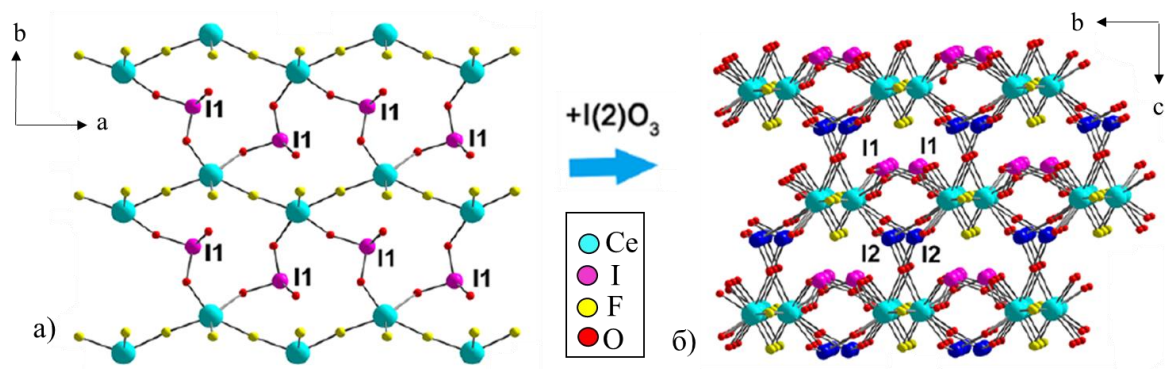


Рис. 53. Слой $[\text{CeF}_2(\text{I}(1)\text{O}_3)]$, сформированный полиэдрами CeO_6F_2 и анионной группировкой $\text{I}(1)\text{O}_3$, (а), преобразуемый в каркас $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ (б) группировкой $\text{I}(2)\text{O}_3$ [61].

Таким образом, фторирование иодата церия обеспечило образование нецентросимметричного соединения $\text{CeF}_2(\text{IO}_3)_2$ с полиэдром CeF_2O_6 , увеличение интенсивности сигнала ГВГ до $8 \times \text{KDP}$ [117] по сравнению с $0.9 \times \text{KDP}$ в нецентросимметричном $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$. Отсюда вполне очевидно, что частичная замена иодат-ионов на ионы фтора – один из возможных инструментов создания НЛО материалов.

Как наиболее близкий по своему составу к иодат-фторидам ЦМ-РЗЭ может рассматриваться $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$. Эта фаза кристаллизуется в моноклинной ЦС пространственной группе $C2/c$ [114]. Координационное окружение и атома церия, и атома лития носит смешанно-анионный характер: $[\text{CeO}_6\text{F}_2]$ (длины связей $\text{Ce}-\text{O}$ 2.286(2) – 2.431(2) Å) и $[\text{LiO}_3\text{F}]$ (длины связей $\text{Li}-\text{O}$ 1.988(7) – 2.073(8) Å, $\text{Li}-\text{F}$ 1.892(7) Å), соответственно. Каждый восьмивершинник CeO_6F_2 обобщает свои оксидные вершины с шестью группами IO_3 (рис. 54а), которые соединяют полиэдры церия в слой (рис. 54б). Два тетраэдра LiO_3F и две группировки IO_3 формируют циклы $[\text{Li}_2\text{I}_2\text{O}_8\text{F}_2]$, расположенные перпендикулярно упомянутым слоям $\text{CeI}_4\text{O}_{12}\text{F}_2$, замыкая их в 3D каркас (рис. 55).

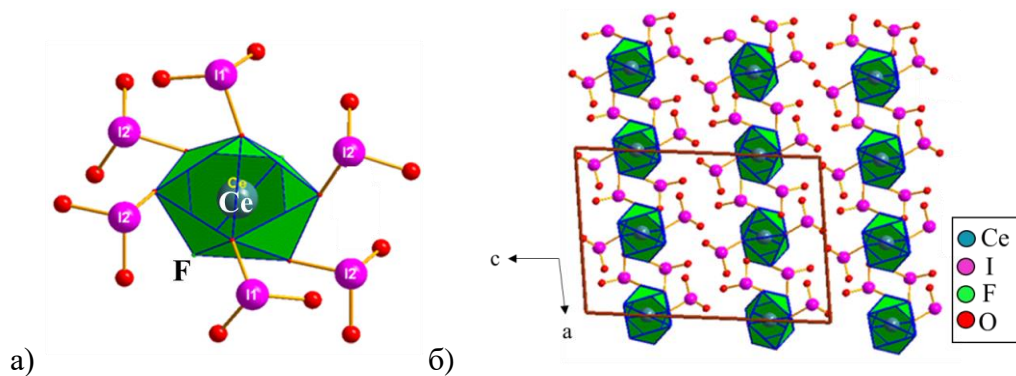


Рис. 54. (а) Полиэдр CeO_6F_2 и связанные с ним группы IO_3^- в структуре $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$; (б) слои $[\text{CeI}_4\text{O}_{12}\text{F}_2]$ в структуре $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ [106].

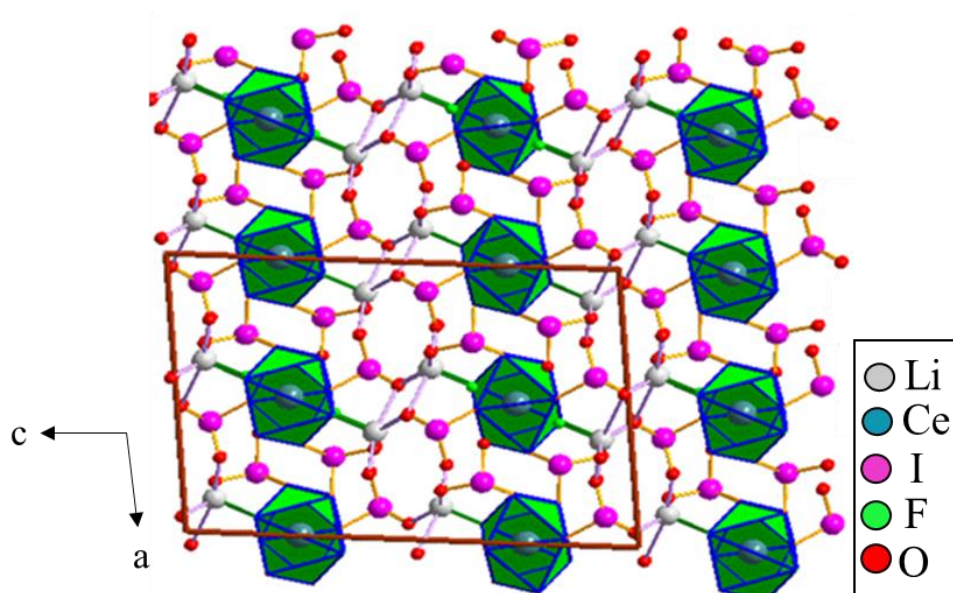


Рис. 55. Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ [114].

Для этой структуры характерны большие коэффициенты оптического преломления и умеренное двулучепреломление, что подтверждается расчетами из первых принципов [114].

Еще одно иодат-фторидное производное $\text{CaCe}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_3\text{F})\text{F}$ [165] кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$ и отличается от $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ прежде всего наличием в нем, наряду с анионами IO_3^- , группировки IO_3F . Атомы церия по-прежнему формируют восьмивершинники CeO_6F_2 . Соседние цериевые полиэдры и группировки IO_3F образуют слои $\text{Ce}(\text{IO}_3\text{F})$, которые преобразуются в каркас анионами IO_3^- . Катионы кальция размещаются в межслоевом пространстве (рис. 56).

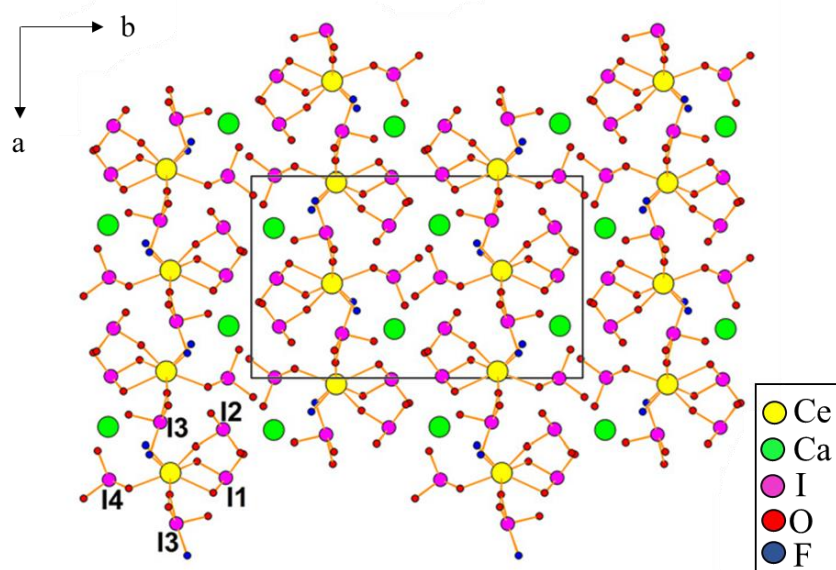


Рис. 56. Кристаллическая структура $\text{CaCe}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_3\text{F})\text{F}$ [164].

Таким образом, введение в состав иодатов металлов анионов фтора приводит к образованию оксо-фторидных иодатов, в которых фторированию могут подвергаться как оксидные полиэдры металлов, так и иодатные группы. Это существенно расширяет структурную химию данного класса соединений и возможности целенаправленного дизайна их новых представителей.

В данном параграфе мы рассмотрели соединения, кристаллохимически родственные обсуждаемым в нашем исследовании. Но, как мы отметили, прием фторирования иодатов уже вошел в практику поиска и модифицирования подобного рода материалов, что иллюстрирует диаграмма, предложенная в [3] (рис. 57), где классифицированы нелинейно-оптические характеристики известных на сегодняшний день смешаноанионных иодатов.

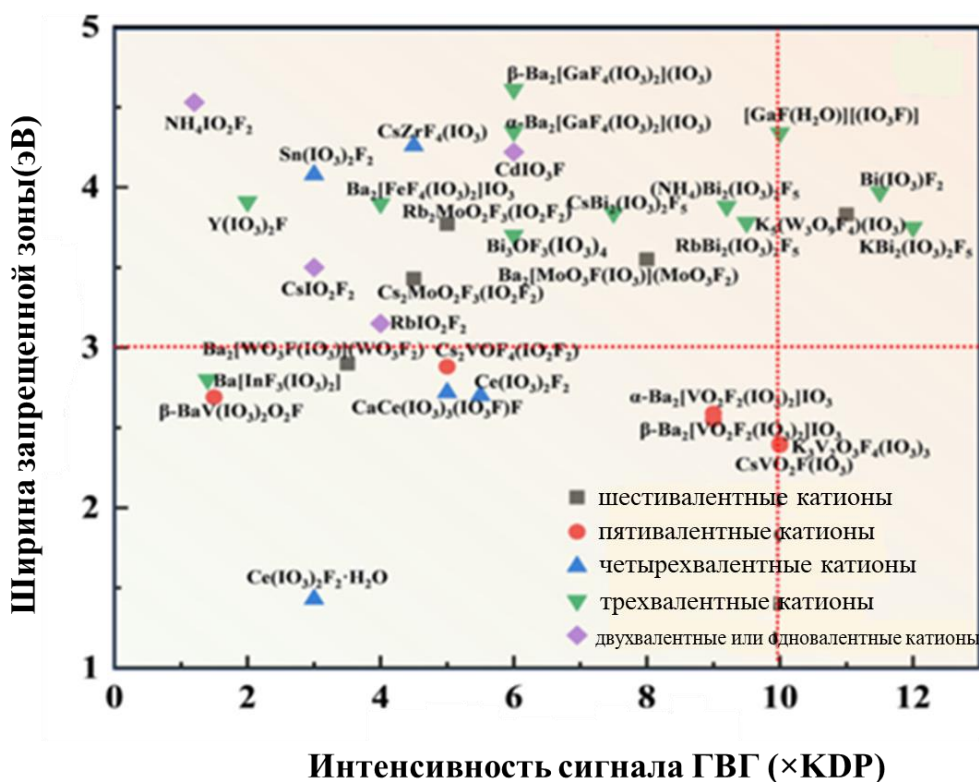


Рис. 57. Диаграмма, представляющая интенсивность сигнала ГВГ (ось X) и ширины запрещенной зоны (ось Y) для НЦС фторированных иодатов [3].

1.7. Методы синтеза иодатов

Иодаты металлов получают в основном двумя способами: гидротермальным и методом испарения растворителей, предложены также механохимический и синтез с использованием гексагидрата кислого иодата алюминия.

1.7.1. Гидротермальный метод

Гидротермальный метод синтеза неорганических соединений зародился как способ лабораторного выявления условий природного минералообразования, но теперь он выступает и как эффективный инструмент физико-химического тестирования сложных многокомпонентных систем, поиска новых соединений в гидротермальных условиях.

Суть метода заключается в кристаллизации заданных соединений из многокомпонентных нагретых водных растворов при повышенном давлении, осуществляемом в автоклавах – стальных герметически закрытых сосудах с тефлоновыми вкладышами, защищающими внутреннюю поверхность автоклава от агрессивного воздействия жидкой среды. Проведение реакций в таких условиях позволяет обеспечить высокую растворимость исходных веществ и контролируемую кристаллизацию практически нерастворимых иодатов. Конечный состав продуктов зависит от выбора системы, температуры, времени проведения процесса, давления в системе, кислотности среды и вида минерализатора, вводимого в шихту. В условиях гидротермального синтеза вода играет не только роль растворителя, но и участвует в реакциях окисления и гидролиза. Температуры, использованные при синтезе иодатов, лежат в интервале 150-280°C, объем задействованных автоклавов – в интервале 5-230 мл.

В качестве поставщиков катионов в исходной шихте чаще всего используют оксиды, карбонаты, нитраты, хлориды соответствующих металлов, а как источники иодатных групп – I_2O_5 , HfO_3 , H_5IO_6 . В ряде случаев как исходный компонент применяли иодат ЦМ для получения иодата другого металла. В качестве примера могут служить составы шихты в опытах, представленных в таблице 16.

Таблица 16. Составы шихты, использованные при гидротермальном синтезе иодатов металлов.

| Состав шихты | Кол-во H_2O , мл | Конечный продукт | Источник |
|--|--------------------|--------------------------------------|----------|
| $1.7 In(NO_3) + 9 I_2O_5 + 2.6 Cs_2CO_3$ | 20 | $Cs_2HIn(IO_3)_6 + \beta-In(IO_3)_3$ | [166] |
| $3.63 Sc_2O_3 + 6.14 Cs_2CO_3 + 11.98 I_2O_5$ | 10 | $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ | [167] |
| $1.5 RbCl + 0.25 In_2O_3 + 3 H_5IO_6$ | 2 | $Rb_2HIn(IO_3)_6$ | [145] |
| $7 Rb_2CO_3 + 6 HfO_3 + 17.6 H_5IO_6 + 4.6 Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 3,5 | $RbCeI_5O_{15}$ | [149] |
| $BaCO_3 + ZrO_2 + 6 HfO_3$ | 5 | $BaZr(IO_3)_6$ | [168] |
| $3 KIO_3 + 1.5 I_2O_5 + 0.5 Sc_2O_3$ | 3 | $K_3Sc(IO_3)_6$ | [127] |

Строгий контроль температурного режима, давления и pH являются критически важными, поскольку даже незначительные изменения условий могут приводить к образованию промежуточных валентных состояний (например, смешанной валентности Ce(III)/Ce(IV)) и к изменению координационного полиэдра металла.

По наблюдению авторов [165], получавшим гидротермальным способом $\text{CaCe}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_3\text{F})\text{F}$ из шихты состава $0.5 \text{ CaCO}_3 + 0.3 \text{ CeO}_2 + 1.2 \text{ I}_2\text{O}_5 + \text{HF} (0.4 \text{ мл}) + \text{H}_2\text{O} (2 \text{ мл})$, ключевым параметром для успешного синтеза являлось молярное соотношение $\text{HF}/\text{I}_2\text{O}_5$, величина которого должна лежать в достаточно узких пределах. Если она оказывалась меньше ($0-8 : 1.2$) или больше ($10-12 : 1.2$), образовывался белый порошок $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$.

Столь же велико влияние на конечный результат и минерализаторов, вводимых в шихту - веществ, компоненты которых не входят в состав искомого продукта, но при отсутствии которых его образование не происходит. Так, монокристаллы $\beta\text{-Sc}(\text{IO}_3)_3$ осаждаются из гидротермального раствора (автоклав объемом 20 мл, температура синтеза 230°C) состава $0.3 \text{ Sc}_2\text{O}_3, 1.2 \text{ I}_2\text{O}_5$ в 2 мл H_2O только в случае добавления туда еще 1 ммоль Li_2CO_3 [99]. Ионы лития не участвуют в формировании конечного кристалла, а роль указанного минерализатора заключается в создании и поддержании необходимого pH раствора за счет равновесия $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Априорно определить круг возможных минерализаторов для соответствующего синтеза пока невозможно, и их выбор базируется на некоторых качественных соображениях и требует достаточного объема эмпирической информации.

Варьирование определенного параметра (давления, температуры синтеза и т.д.) гидротермального процесса нередко обуславливают реализацию различных полиморфов иодатов. Так, при гидротермальном выращивании образцов $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ из шихты одного и того же состава, размещенной в автоклавах разного объема (5 мл и 20 мл), образовывались разные полиморфы этого соединения [150]. Оба они принадлежали к одной и той же пространственной группе $Fdd2$, но имели разные параметры элементарной ячейки.

Столь же весомое значение часто имеет и небольшое изменение температуры синтеза. Например, из шихты состава $0.03 \text{ Na}_2\text{CO}_3, 0.05 \text{ Au}(\text{OH})_3, 4 \text{ I}_2\text{O}_5$ в 1 мл воды при проведении гидротермальной реакции при температуре 190°C вырастили кристаллы $\beta\text{-NaAu}(\text{IO}_3)_4$, а при 200°C – их α -модификацию [147].

1.7.2. Метод испарения растворителя

Метод основан на выпаривании раствора, полученного при смешении солей металла, источника иодата и раствора концентрированной азотной кислоты (7М). Процесс проводят либо при комнатной температуре, либо при небольшом нагревании ($T < 70^{\circ}\text{C}$) [169], результатом чего оказывается искомым твердотельный продукт. Процесс проводится в открытом сосуде (рис. 58).



Рис. 58. Вариант комплекса экспериментальной аппаратуры для синтеза иодатов металлов методом испарения растворителя [169].

В качестве исходных реактивов служат хлориды или нитраты соответствующих металлов, HIO_3 или иодаты щелочных металлов MIO_3 ($\text{M} = \text{ЩМ}$). Заданную смесь исходных компонентов растворяют в азотной кислоте, гомогенизируют, а далее либо оставляют раствор испаряться при комнатной температуре, либо нагревают его до заданной температуры, при которой производят испарение. Остаток отфильтровывают, отмывают и высушивают. Конечный продукт может образоваться в виде порошка или монокристалла. Это в значительной степени зависит от условий проведения процесса.

В качестве типичной иллюстрации описываемой технологии рассмотрим процесс получения таким способом иодата индия $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ [55]. 1 ммоль $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 3 ммоль LiIO_3 растворяют в растворе азотной кислоты (40 мл, 7М). Затем раствор нагревают до 70°C и выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов, в результате чего происходит выделение крошечных прозрачных бесцветных кристаллов (рис. 59а), которые отфильтровывают, промывают водой и сушат в печи. Методом РСА установлено, что полученный продукт является α - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$.

Если раствор такого же состава подвергнуть испарению при комнатной температуре в течение нескольких дней, то выпадают крошечные бесцветные кристаллы, которые по данным РСА, β - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ (рис. 59б) [55]. Отмеченная разница в описанных результатах связана с разной температурой и скоростью испарения в двух сопоставляемых опытах. В первом случае процесс длится от 8 ч до 1 дня, во втором – 2 и более дней. Если

в исходной шихте использовать в качестве иодатного источника KIO_3 , то конечный продукт представляет собой $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если NaIO_3 , то $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Приведенный пример показывает, что данная методика, подобно гидротермальной, требует тщательного контроля параметров процесса, концентраций и pH раствора, чтобы предотвратить побочные реакции, которые могут привести к образованию аморфных продуктов [108].

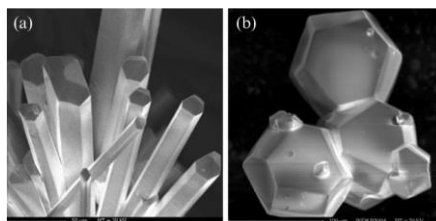


Рис. 59. Электронное SEM-изображение (а) кристаллов $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$, (б) кристаллов $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ [55].

Этим способом, как правило, получают иодаты MIO_3 всех щелочных металлов, а для $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ могут быть получены и их иодат-фториды. В таком случае смесь NaF и I_2O_5 (2:1) или KIO_3 растворяют в тefлоновом контейнере в 50% HF и далее проводят процесс по описанной схеме при 100°C для получения NaIO_3 или при комнатной температуре в калиевой системе. Прозрачные кристаллы NaIO_2F_2 выросли на поверхности второй аморфной розовой фазы. Кристаллы KIO_2F_2 имели пластинчатую форму размером 1.5×1.5 мм и толщиной 0.25 мм [154, 155].

Этот метод отличает простота аппаратного оформления, но он ограничен в возможности получения материалов с высокой кристалличностью.

1.7.3. Механохимический синтез

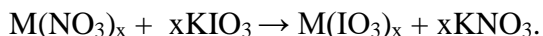
Описанные выше методы синтеза являются основными, наиболее распространенными. Недавно была рассмотрена возможность использования для этих целей ещё механохимического метода, показавшая его перспективность.

Под механохимией имеется в виду технология, использующая механическую энергию с целью осуществления физико-химических трансформаций и химических реакций между твердыми телами [170-173]. Она направлена на минимизацию задеирования в химических процессах растворителей, вредных для окружающей среды, снижения воздействия на нее синтетического производства. Принимая во внимание то обстоятельство, что иодаты металлов при высоких температурах при разложении

выделяют кислород, иод и являются достаточно сильными окислителями, внедрение подобного рода технологии их получения представляет несомненный интерес.

Реальность осуществления «сухой» методики получения иодатов металлов была протестирована авторами [174] путем сопоставления характеристик синтеза и параметров конечных образцов, полученных этим и традиционным способом.

В основе «сухого» способа лежала схема (1):



В эксперименте в качестве исходных веществ задействовали кристаллогидраты нитратов меди, кальция, марганца, серебра, железа, иодат калия. Для измельчения смеси соответствующего нитрата и иодата калия служила криомельница Retsch, работающая в обычных условиях с использованием пластиковых центрифужных пробирок (2 мл, внутренний диаметр 9 мм, длина 40 мм) и шариков фирмы GlenMills из закаленной стали и глинозема (диаметром 7.32 "). Частота измельчения варьировалась от 3.0– 25.0 Гц, а время измельчения - от 10 с до 99 мин. В типичном эксперименте в пластиковую центрифужную пробирку объемом 2 мл с 3 измельчающими шариками добавляли 1 ммоль нитрата металла и соответствующее количество иодата калия, и смесь измельчали с частотой 25.0 Гц (25 об/с) в течение 10 мин [174]. Температура образцов за это время, измеренная сразу после обработки, могла достигать ~318 К (45°C) с шариками из закаленной стали и ~308 К (35°C) с шариками из Al_2O_3 [174].

Иодаты указанных выше металлов осадил также из растворов обычным способом, отмыли и высушили [174]. Результаты этих двух синтезов сопоставлены в таблице 17, откуда следует, что образцы первых трех иодатов, полученные тестируемым способом имели меньшие размеры и более узкий их диапазон распределения, а выход продукта во всех случаях был сопоставим или выше по сравнению с синтезом путем осаждения из растворов.

Таблица 17. Средние размеры частиц и выход при получении иодатов металлов методом химического осаждения и механохимическим методом. Время измельчения 10 мин при частоте 25 Гц [174].

| Фаза | Ksp | Метод синтеза | Средний размер, нм | Выход, % |
|---|-------------------------|----------------------|--------------------|----------|
| Mn(IO ₃) ₂ | 4.37 × 10 ⁻⁷ | Химическое осаждение | ~5000 | 66.7 |
| | | Механохимия | ~50 | 75.7 |
| AgIO ₃ | 3.17 × 10 ⁻⁸ | Химическое осаждение | ~3000 | 93.0 |
| | | Механохимия | ~150 | 96.2 |
| Ca(IO ₃) ₂ ·H ₂ O | 6.44 × 10 ⁻⁷ | Химическое осаждение | ~100.000 | 35.8 |
| | | Механохимия | ~200 | 77.5 |
| 3Cu(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 1.4 × 10 ⁻⁷ | Химическое осаждение | ~2000 | 45.3 |
| | | Механохимия | ~50 | 81.7 |
| Bi(IO ₃) ₃ | - | Химическое осаждение | ~130 | 83.7 |
| | | Механохимия | ~850 | 96.4 |
| Fe(IO ₃) ₃ | ~10 ⁻¹⁴ | Химическое осаждение | ~50 | 80.3 |
| | | Механохимия | ~150 | 80.5 |

Информация, содержащаяся в таблице 17, свидетельствует о пригодности нового метода для синтеза иодатов металлов, но не для получения монокристаллов.

1.7.4. Синтез с использованием гексагидрата кислого иодата алюминия

Гексагидрат кислого иодата алюминия [Al(H₂O)₆](IO₃)₃(HIO₃)₂ в литературе иногда обозначается как AlH [175 - 177]. Относительно недавно было установлено, что частицы алюминия, покрытые AlH, потенциально способны реагировать с разной скоростью при использовании алюминия в качестве восстановителя во взрывчатых веществах [176].

Эта способность дала основание для выявления возможностей использования этой соли для синтеза иодатов. Для этого готовили смеси из оксидов различных металлов (CuO размером 90 – 210 нм, Fe₂O₃ размером ≤50 нм, Bi₂O₃ размером ≤50 нм) с AlH в соотношении, указанном в таблице 18 [177].

Таблица 18. Состав смесей AlN и оксидов металлов в синтезах в [177].

| Оксид металла | Содержание оксида металла в смеси, мол % | Содержание AlN В смеси, мол % |
|--------------------------------|--|-------------------------------|
| CuO | 92.7 | 7.3 |
| Fe ₂ O ₃ | 86.37 | 13.63 |
| Bi ₂ O ₃ | 68.46 | 31.54 |

Смеси перетерли в изопропанол и суспензию перемешали в стакане объемом 100 мл с помощью магнитной мешалки в течение 5 минут при 400 оборотах в минуту, затем перелили в чашу Ругех и поместили в вытяжной шкаф для удаления изопропанола.

В каждом эксперименте приблизительно 5-7 мг смеси помещали в глиноземный тигель и нагревали от 30°C до 800°C со скоростью нагрева 10°C в минуту в атмосфере азота. Получающиеся порошки диагностировали рентгенографически, и эти данные приведены в таблице 19.

Таблица 19. Результаты РФА отожженных при 360°C или 420°C смесей AlN с оксидами металлов [177].

| Смесь | Фазы в конечном продукте (вес %) по данным РФА | | | |
|--------------------------------------|--|---|---|---|
| | | | | |
| AlN + CuO | CuO 46 | Cu(IO ₃) ₂ 19 | Al(IO ₃) ₃ 30 | Am ^(*) 5 |
| AlN + Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ 38 | Fe(IO ₃) ₃ 28 | Al(IO ₃) ₃ 16 | Am ^(*) 18 |
| AlN + Bi ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ 19 | | BiO(IO ₃) 70 | Al(IO ₃) ₃ 10 |

(*)Аморфный продукт

Из сведений в таблице 19 следует, что образование искомых фаз в описанных условиях происходит, но они не являются основными в конечных образцах. Этот метод скорее может толковаться как разновидность твердофазного синтеза.

1.8. Некоторые выводы из обзора литературы и конкретизация постановки задачи работы

Из материалов, представленных в обзоре литературы, следует, что иодаты металлов характеризуются прежде всего богатством и необычностью их кристаллохимии, обусловленной своеобразием входящих в их состав пирамидальных групп [IO₃].

Асимметричность этой иодатной группы, во-первых, приводит к сильному полярному распределению внутри нее электронной плотности, и во-вторых, обуславливает наблюдающуюся тенденцию к формированию иодатами металлов нецентросимметричных структур, что в сочетании с их достаточно протяженной областью оптической прозрачности, относительно большой шириной запрещенной зоны и устойчивостью к лазерному воздействию, выдвигает соединения этого класса в число перспективных нелинейно-оптических материалов. Конечный характер структуры и параметры упомянутых характеристик кристаллов данных фаз во многом определяются их катионным составом.

Практическое использование нелинейно-оптического материала возможно только, если кристалл обладает совокупностью, как минимум, следующих обязательных характеристик: способностью генерировать сигнал второй оптической гармоники высокой интенсивности, обладать большой шириной запрещенной зоны, заданным интервалом оптической прозрачности, высоким порогом устойчивости к лазерному излучению. Эти параметры тесно связаны с ионностью соединений, а зависимость от нее у некоторых из этих параметров носит обратно пропорциональный характер. Так, увеличение степени ионности вызывает уширение запрещенной зоны соединений и влечет за собой снижение интенсивности сигнала ГВГ. Поэтому НЛО материал должен иметь сбалансированный набор перечисленных характеристик.

Между тем имеющаяся информация о структурных особенностях сложнокатионных иодатов пока весьма ограничена, и пока что затруднительно выявить фундаментальную корреляцию «состав-структура» и априорно оценить функциональные параметры фаз в рамках этого семейства. Отсюда очевидны актуальность, фундаментальная и материаловедческая значимость проблемы выявления влияния природы катионов на структурные и нелинейно-оптические свойства иодатов металлов.

В соответствии с изложенными тенденциями влияния катионов на конечные свойства иодатов, представлялось существенным провести поиск и диагностику иодатов, имеющих в своем составе активные щелочные и умеренные редкоземельные элементы.

Цель данной работы - Поиск новых иодатов ЦМ-РЗЭ, выявление корреляции «Состав – структура – НЛО характеристики» этого семейства кристаллов. Имея при этом в виду, что фазы одинакового состава могут иметь разную структуру.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реактивы и прекурсоры

В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы:

La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (все не хуже 99.9%), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), HfO_3 (х.ч.), H_5IO_6 (о.с.ч.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), 85% H_3PO_4 , Cs_2CO_3 (х.ч.), Sc_2O_3 (ч.д.а.), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), H_5IO_6 (ч.д.а.), HfO_3 (ч.д.а.), I_2O_5 (ч.д.а.), CsIO_3 (ч.д.а.), CsF (ч.д.а.), ScF_3 (ч.д.а.), AF ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (х.ч.), $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CeO_2 (ч.д.а.), HfO_2 (х.ч.), ZrO_2 (х.ч.), A_2CO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$) (х.ч.), H_2SO_4 (>98%), HF (45% раствор, х.ч.), RbIO_3 (ч.д.а.), RbF (ч.д.а.), NH_4NO_3 (ч.д.а.), SmF_3 (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), HNO_3 (6%), HBF_4 , $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (ч.д.а.), NH_4F (ч.), LaF_3 (ч.), YbF_3 (ч.), LaF_3 (х.ч.), BiF_3 (х.ч.), KIO_3 (ч.), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (ч.), LiIO_3 (х.ч.), SrCO_3 (ч.).

Необходимые прекурсоры готовили следующим образом:

Оксиды празеодима (III, IV) и тербия (III, IV) заранее восстанавливали до Ln_2O_3 в потоке водорода при температуре 500°C.

CsIO_3 получали жидкофазной реакцией Cs_2CO_3 и HfO_3 по методике [133]. Для этого смесь Cs_2CO_3 и HfO_3 в мольном соотношении 1:2 помещали в воду при непрерывном перемешивании и затем высушили образец на воздухе.

LaOCl и NdOCl получали путем обезвоживания $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}$). Для этих целей загружали хлорид соответствующего металла в алундовую лодочку, которую помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до 550°C в потоке влажного воздуха. Затем при температуре 550°C процесс продолжали еще в течение 2 часов, но в потоке осушенного воздуха, проходившего через промывалку с H_2SO_4 . Полученный LaOCl представлял собой белый порошок, а NdOCl светло-голубой порошок.

KIO_2F_2 синтезировали действием HF на KIO_3 . Далее полученную смесь выпаривали и перетирали для использования в синтезах.

Идентификацию полученных продуктов осуществляли методом РФА.

Для взятия навесок исходных веществ применяли аналитические весы AXIS AGN100 (дискретность 0,0001 г.).

2.2. Синтез образцов

2.2.1. Методика проведения гидротермального синтеза

Поисковые синтезы искомых соединений осуществляли гидротермальным методом. Взвешенные количества необходимых реагентов перетирали в агатовых ступках и загружали в стальные автоклавы с тefлоновыми вкладышами объемом 18 мл, после чего к смеси в автоклаве приливали необходимое количество H_2O и HF . Степень заполнения автоклавов составляла ~20%. Такая степень заполнения, которая в литературе обычно составляет около 20%, обеспечивает безопасность и контроль давления, способствует равномерному нагреванию и повышает эффективность гидротермальной реакции. Автоклавы закрывали и помещали в муфельную печь типа СНОЛ с программируемым терморегулятором, где их выдерживали при температуре 210-275°C в течение 3-7 суток. По окончании процесса автоклавы охлаждали до комнатной температуры, извлекали из печи и их содержимое фильтровали на воронке Бюхнера. Твердый остаток высушивали на воздухе.

Наш выбор условий гидротермального синтеза основывался на литературных данных. Варьирование условий синтеза (температуры, давления, соотношения компонентов) проводилось для получения монокристаллов. Медленное охлаждение использовалось, поскольку, по публикациям, этот режим обеспечивает постепенный и равномерный рост кристаллов, а также способствует формированию более крупных и качественных монокристаллов.

2.2.2. Синтез иодатов РЗЭ-натрия

Синтезы иодатов РЗЭ-Na осуществляли гидротермальным способом. В качестве шихты использовали смеси составов, представленных в табл. 20. Во все автоклавы вносили по 1 мл H_2O . Синтез проводили при температуре 215°C в течение 72 ч с последующим охлаждением до 40°C за 50 ч.

Как мы отмечали в обзоре литературы, одним из ныне активно развивающихся направлений в области химии иодатных производных является поиск и характеристика соединений с полииодатными анионами. Оно пока что находится в стадии становления, и пока не установлены закономерности формирования таких производных, но высказано предположение, что их образованию способствует введение в гидротермальную среду фосфат ионов. Учитывая такое наблюдение, мы при нашем поиске новых иодатов в ряде экспериментов вводили в исходную шихту в качестве минерализаторов H_3PO_4 или

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (табл. 20, 21). В результате этих экспериментов установили, что при гидротермальном взаимодействии компонентов, указанных в табл. 21, при использовании в качестве минерализатора фосфорной кислоты в осадке образовались кристаллы известных иодатов, а в случае использования $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – соединения, содержащие в своем составе, Na, I, Ln (Er, Pr, Tb), O. С помощью РФА выявили их изоструктурность и принадлежность к семейству фаз типа $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ [96]. Среди них соединение с эрбием было известен ранее [131], а $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$, $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ – новые члены семейства. Результаты их полного структурного анализа и параметры рентгенодифракционного эксперимента приведены в таблице 22, координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 1.

Таблица 20. Составы исходной шихты при проведении гидротермального синтеза иодатов натрия-РЗЭ.

| № | Фаза РЗЭ | | Иодсодержащий компонент | | Минерализатор | | Продукты |
|----|--|---------------|--|---------------|--|---------------|--|
| | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | |
| 1 | Ln_2O_3 (Ln = Ho, Yb, Lu) | 1 | HIO_3 | 4 | HF | 0.25 | YI_5O_{14} , $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (Ln= Ho, Yb, Lu) |
| 2 | La_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaLa}(\text{IO}_3)_4$ |
| 3 | Pr_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ |
| 4 | Nd_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaNd}(\text{IO}_3)_4$ |
| 5 | Sm_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaSm}(\text{IO}_3)_4$ |
| 6 | Eu_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaEu}(\text{IO}_3)_4$ |
| 7 | Gd_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaGd}(\text{IO}_3)_4$ |
| 8 | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1 | NaIO_3 | 4 | --- | ---- | $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ |
| 9 | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1 | NaIO_3 H_5IO_6 | 4 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ |
| 10 | Tb_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ |
| 11 | Ho_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaHo}(\text{IO}_3)_4$ |
| 12 | Er_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$ |
| 13 | Yb_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaYb}(\text{IO}_3)_4$ |
| 14 | Lu_2O_3 | 0.25 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{NaLu}(\text{IO}_3)_4$ |

Таблица 21. Состав шихты при гидротермальном синтезе иодатов РЗЭ с использованием фосфатных минерализаторов.

| Ln_2O_3 (Ln= Y, Sm, Er, Yb) | H_3PO_4 | H_5IO_6 | H_2O | T, °C | t, сут. | Продукты |
|---|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------|---------|--|
| 0.25 ммоль | 1 ммоль | 1.5 ммоль | 1 мл | 215 | 3 | YI_5O_{14} , $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (Ln= Sm, Er, Yb) |

Таблица 22. Кристаллографические характеристики полученных иодатов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, параметры рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структур.

| Формула | $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ | $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$ |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Кр. система | Моноклинная | | |
| Пр. гр. | Cc | | |
| Z | 8 | | |
| a, Å | 31.4771(13) | 31.1633(10) | 31.033(4) |
| b, Å | 5.6272(2) | 5.5531(2) | 5.5287(7) |
| c, Å | 12.7656(5) | 12.5470(4) | 12.4756(17) |
| β , ° | 90.7322(15) | 91.0132(10) | 91.126(6) |
| V, Å ³ | 2260.96(15) | 2170.96(13) | 2140.1(5) |
| Размер кристалла, мм ³ | 0.324 x 0.243 x 0.120 | 0.341 x 0.264 x 0.134 | 0.324 x 0.243 x 0.120 |
| $d_{\text{выч}}$, г·см ⁻³ | 5.074 | 5.394 | 5.24 |
| μ , см ⁻¹ | 153.3 | 179.92 | 194.86 |
| F(000) | 3024 | 3072 | 3096 |
| $2\theta_{\text{max}}$, ° (полнота%) | 58 (99.6%) | 58 (99.5%) | 55(99.6%) |
| Число измеренных отражений | 15954 | 15052 | 8824 |
| Число независимых отражений (Rint) | 5952 (0.0730) | 5704 (0.0711) | 4663 (0.0747) |
| Число отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 5493 | 5542 | 4108 |
| Количество уточняемых параметров | 326 | 327 | 326 |
| Параметр Флэка | 0.54(4) | 0.34(2) | 0.56(3) |
| R1 | 0.0368 | 0.0302 | 0.0521 |
| wR2 | 0.0819 | 0.0695 | 0.1249 |
| GOF | 1.025 | 0.939 | 1.020 |
| Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³ ($d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$) | -1.252/1.298 | -1.566/1.475 | -1.879/1.663 |

2.2.3. Гидротермальный синтез фаз в системе РЗЭ-калий

В качестве шихты использовали смеси составов, представленных в табл. 23. Во все автоклавы вносили по 1 мл H_2O . Синтез проводили при температуре 215°C в течение 72 ч с последующим охлаждением до 40°C за 50 ч. Варьировали условия эксперимента: увеличивали количество воды до 5 мл, изменяли содержание оксида и повышали температуру синтеза до 230°C .

Таблица 23. Составы исходной шихты при проведении гидротермального синтеза фаз в системе РЗЭ-калий.

| № | Фаза РЗЭ | | Иодсодержащий компонент | | Минерализатор | | Продукты |
|----|-------------------------|----------------|-------------------------|---------------|---|---------------|--|
| | Соста в | Кол- во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | |
| 1 | La_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot (\text{HIO}_3)_{1.33}$, KP_6O_{18} |
| 3 | Nd_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3 \cdot (\text{HIO}_3)_{1.33}$, $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 4 | Sm_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} , NaI_3O_8 |
| 5 | Eu_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Eu}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 6 | Gd_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Gd}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 7 | Dy_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Dy}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 8 | Ho_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Ho}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 9 | Er_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Er}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 10 | Yb_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |
| 11 | Lu_2O_3 | 0.25; 0.5 | H_5IO_6 | 2.5 | $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 | $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3$, KP_6O_{18} |

2.2.4. Синтез иодатов ЩМ- скандия (где ЩМ = Rb, Cs)

В качестве шихты использовали смеси составов, представленных в табл. 24. Во все автоклавы вносили по 1-3 мл H_2O . Температуры синтезов № 1–6 составляли 230°C или 275°C , а температуры синтезов № 7–9 — 230°C или 250°C . При этом продолжительность экспериментов составляла 104 ч с последующим охлаждением до 30°C за 30 ч.

Результаты элементного анализа кристаллов из опытов № 2-6 показали, что в состав кристаллов входит Cs, Sc, I, O, т.е. в условиях этих экспериментов выделяется

неоднородный продукт, содержащий искомым новый иодат цезия-скандия. Нам удалось отобрать образец, пригодный для проведения РСА из эксперимента № 2 (количество воды – 2 мл, HCl – 0.5 мл). Результаты РСА представлены в таблице 25, координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 2. Отсутствие сигнала ГВГ в наших тестах согласуется с центросимметричным характером структуры, установленным из структурных экспериментов. По результатам элементного анализа (приложение 3) образец содержит Cs, Sc, I, O, в соотношении Cs : Sc : I = 2 : 1 : 7, которое может быть соотнесено с данными структурного эксперимента.

Конечный продукт в эксперименте № 7 представлял собой смесь кристаллов различной формы, наблюдаемой при анализе их с помощью оптического микроскопа. Качественный элементный анализ этих кристаллов показал, что они содержат Rb, Sc, I, O. Для кристаллов с кубообразной формой (приложение 4), составляющих доминирующее большинство, найдено соотношение Rb : Sc : I = 2 : 1 : 6 (приложение 4).

Нам удалось отобрать бесцветные кубообразные кристаллы, что позволило осуществить их полный структурный анализ, результаты которого приведены в таблице 25.

Координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 5.

Полученные параметры фазы на основании монокристалльного рентгеновского эксперимента были использованы для индирования рентгенограммы перетертого продукта из описанного опыта. Порошкограмма почти целиком была проиндирована в триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.7443(24) \text{ \AA}$, $b = 7.7438(19) \text{ \AA}$, $c = 7.7712(20) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.308(16)^\circ$, $\beta = 98.212(16)^\circ$, $\gamma = 99.077(24)^\circ$, объем ячейки = $450.1(3) \text{ \AA}^3$, кроме нескольких линий (обозначенных на верхнем рис. 60 звездочкой), которые не могли быть приписаны каким-либо известным фазам в рубидий-скандиевой системе.

Таблица 24. Составы исходной шихты при проведении гидротермального синтеза.

| № | Состав | Кол- во, ммоль | Состав | Кол- во, ммоль | Состав | Кол- во, ммоль | Состав | Кол- во, мл | Продукты |
|---|---|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|--------|-------------------|---|
| 1 | Cs ₂ CO ₃ | 2-9 | Sc ₂ O ₃ | 1-4 | I ₂ O ₅ | 2-12 | - | - | Sc(IO ₃) ₃ , CsIO ₃ |
| 2 | Cs ₂ CO ₃ | 0.75 | Sc ₂ O ₃ | 0.25 | H ₃ IO ₆ | 3 | HCl | 0.1- 0.5 | Cs ₂ HSc(IO ₃) ₆ |
| 3 | Cs ₂ CO ₃ | 2 | Sc ₂ O ₃ | 0.5; 1 | H ₃ IO ₆ | 3 | - | - | CsIO ₃ , X |
| 4 | Cs ₂ CO ₃ | 0.5; 0.75 | Sc ₂ O ₃ | 0.25 | H ₃ IO ₆ | 3 | HF | 0.1- 2 | Sc(IO ₃) ₃ , X |
| 5 | CsF | 1; 2 | Sc ₂ O ₃ | 0.5 | H ₃ IO ₆ | 4 | HF | 1-2 | β -Cs ₂ I ₄ O ₁₁ , X |
| 6 | CsF/ Cs ₂ CO ₃ | 0.5- 2.2 | Sc(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O | 1 | H ₃ IO ₆ /HIO ₃ | 2-4 | HF | 0.1- 0.4 | β -Cs ₂ I ₄ O ₁₁ , X |
| 7 | RbIO ₃ | 1 | ScF ₃ | 1 | I ₂ O ₅ | 1 | - | - | Rb ₂ HSc(IO ₃) ₆ , X |
| 8 | KIO ₃ | 1 | ScF ₃ | 1 | I ₂ O ₅ | 1 | - | - | ScF ₃ , X |
| 9 | KIO ₃ | 1 | ScF ₃ | 1 | I ₂ O ₅ | 1 | HF | 0.5 | ScF ₃ , X |

*X – неидентифицированные фазы

Таблица 25. Кристаллографические характеристики полученных новых иодатов $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, параметры рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структур.

| Формула | $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ | $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ |
|---|--|--|
| Кр. Система | Триклинная | Триклинная |
| Пр. гр. | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 |
| <i>Z</i> | 2 | 1 |
| Температура (К) | 131(2) | 295 |
| <i>a</i> , Å | 7.8530(16) | 7.7390(5) |
| <i>b</i> , Å | 7.8884(16) | 7.7362(5) |
| <i>c</i> , Å | 15.805(2) | 7.7634(6) |
| α , ° | 97.07(3) | 97.197(5) |
| β , ° | 98.12(3) | 98.193(5) |
| γ , ° | 98.71(3) | 98.787(5) |
| <i>V</i> , Å ³ | 947.6(4) | 449.49(5) |
| Размер кристалла, мм ³ | 0.34 x 0.21 x 0.14 | 0.12 x 0.08 x 0.04 |
| $d_{\text{выч}}$, г·см ⁻³ | 4.767 | 4.678 |
| μ , см ⁻¹ | 140.32 | 161.80 |
| <i>F</i> (000) | 1186 | 558 |
| Полнота $2\theta = 25.242^\circ$ | 99.5 % | 98.4 % |
| Число измеренных отражений | 11290 | 9186 |
| Число независимых отражений (<i>R</i> _{int}) | 4998 (0.0386) | 2377 (0.0559) |
| Количество уточняемых параметров | 248 | 128 |
| R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0382 / 0.0801 | 0.0317 / 0.0449 |
| R_1 / WR_2 [всех отраж.] | 0.0538 / 0.0911 | 0.0691 / 0.0506 |
| GOF | 0.995 | 0.672 |
| Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³ ($d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$) | -1.615 / 1.229 | -1.351 / 1.195 |

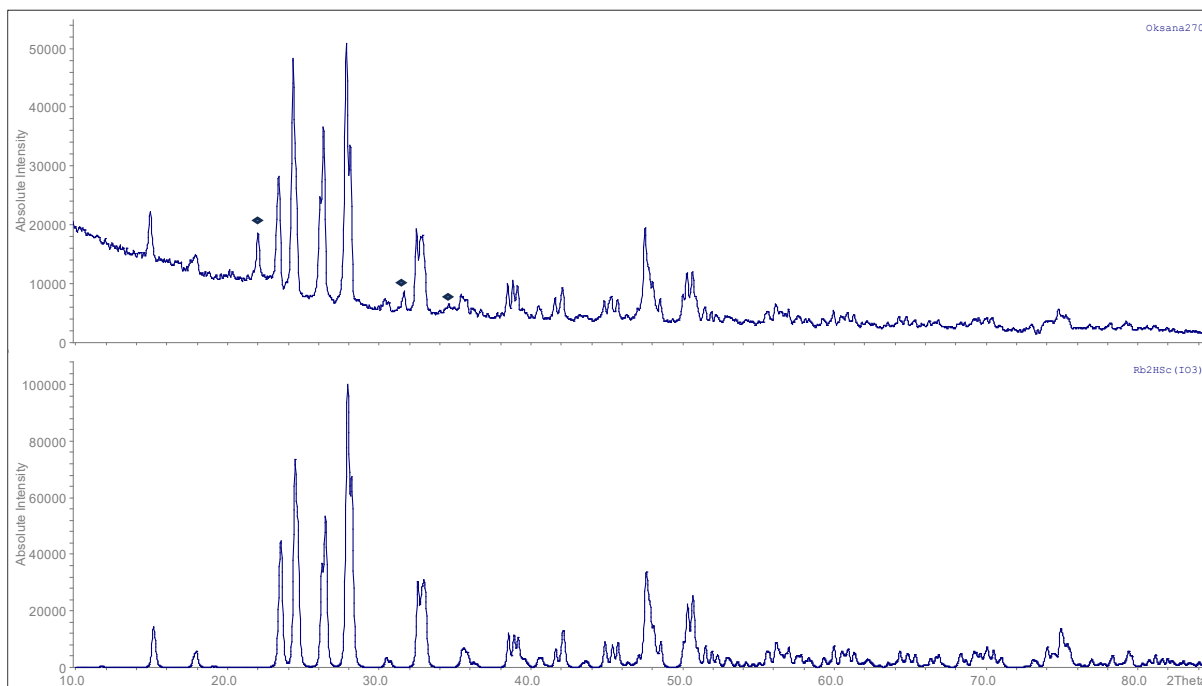


Рис. 60. Сравнение рентгенограммы поликристаллического образца полученной фазы (верхний рисунок) и рассчитанной из монокристаллических рентгенографических данных для $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ (нижний рисунок). Линии, которые не могли быть приписаны каким-либо известным фазам в синтезе $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, обозначены на верхнем рисунке звездочкой.

2.2.5. Синтез иодатов и иодат-фторидов Ce-ЩМ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)

В качестве шихты использовали смеси составов, представленных в табл. 26 и табл. 27. Во все автоклавы вносили по 0.5; 2-3 мл H_2O . Синтезы проводили при температуре 230°C или 250°C в течение 120 часов с последующим охлаждением в течение 30 часов до 207°C и конечным охлаждением до комнатной температуры в течение 30 часов.

Финальные осадки содержали как известные соединения $\text{Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$, RbIO_3 , CsIO_3 (приложение 6), $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$, так и новые. Из числа последних мы смогли найти кристаллы двух производных Cs-Ce, для которых установили параметры элементарных ячеек, но для решения структуры, к сожалению, эти кристаллы оказались не пригодны. Значения упомянутых параметров ($C2/m$, $a = 33.72 \text{ \AA}$, $b = 11.241 \text{ \AA}$, $c = 12.742 \text{ \AA}$, $\beta = 110.31^\circ$ и $a = 16.8470 \text{ \AA}$, $b = 5.6061 \text{ \AA}$, $c = 12.6780 \text{ \AA}$, $\beta = 110.20^\circ$) наводят на мысль о том, что речь идет о двух политипах одного нового соединения. Среди обнаруженных нами неизвестных ранее производных новый иодат рубидия – цезия, но в кристаллогидратной форме $\text{Rb}_3\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_{16}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P2_1/c$, $a = 25.2655 \text{ \AA}$, $b = 7.3162 \text{ \AA}$, $c = 13.6417 \text{ \AA}$, $\beta = 102.577^\circ$), поэтому обсуждение его структуры мы в данное рассмотрение не включили.

Среди монокристаллов, полученных в синтезе № 3 (табл. 26), обнаружили прозрачные светло-желтые кристаллы (рис. 61), которые по результатам элементного анализа включают в свой состав Cs, Ce и I в соотношении 2:1:6 (приложение 7) и согласно данным РСА имеют состав $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

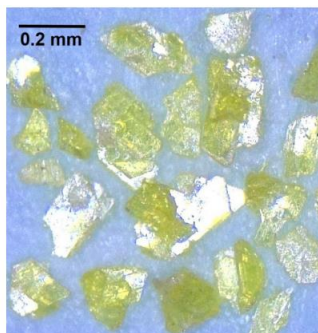


Рис. 61. Фото желтых кристаллов пластинчатой формы из синтеза 4 (табл. 27).

Кристаллографические характеристики и параметры рентгенодифракционного эксперимента $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ указаны в таблице 28, координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 8. Рентгеновская порошковая диаграмма перетертых образцов из тестируемого синтеза была полностью проиндексирована в параметрах, указанных в табл. 28 (приложение 9).

Анализ порошковой дифрактограммы перетертых продуктов реакции из синтеза № 2 (табл. 26, при количестве RbF – 4 ммоль, воды – 2 мл) показывает присутствие в продукте RbIO_3 (бесцветные кристаллы, номер PDF 85-0361) и нового соединения (оранжевые кристаллы). Полный структурный анализ, выполненный на основе монокристалльных рентгенодифракционных данных оранжевых кристаллов показал, что новая фаза имеет состав $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$. Сравнение порошковой дифрактограммы, полученной из измельченных оранжевых кристаллов, и смоделированной дифрактограммы, полученной в результате определения структуры монокристалла, представлено в приложении 10.

Кристаллографические параметры $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ и характеристика рентгенодифракционного эксперимента приведены в таблице 28. Координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 11. Нецентросимметричность структуры подтверждена наличием сигнала второй оптической гармоники, генерируемого поликристаллическими образцами полученной фазы.

Таблица 26. Составы исходной шихты при проведении гидротермального синтеза.
Количество CeO_2 – везде 1 ммоль.

| № | Фаза щелочного металла | | Иодсодержащий компонент | | | | Минерализатор | | Продукты |
|---|--|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------------------------|------------|---|
| | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Соста в | Кол-во, мл | |
| 1 | KF·2H ₂ O | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | - | - | Ce(IO ₃) ₄ |
| 2 | RbF | 1-4; 8 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | - | - | Rb₂Ce(IO₃)₅F , RbIO ₃ , Rb ₃ Ce ₂ (IO ₃) ₁₆ (OH) ₃ ·H ₂ O, |
| | RbF | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | HF | 0.1-0.4 | Rb₂Ce(IO₃)₅F , RbIO ₃ , Ce(IO ₃) ₄ |
| 3 | CsF | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | - | - | Cs₂Ce(IO₃)₆ |
| | | 8 | | 2 | | 4 | - | - | CsIO ₃ , Ce(IO ₃) ₄ |
| 4 | CsF | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | HF | 0.1 | CsIO ₃ , Ce(IO ₃) ₄ , X |
| | | | | | | | HF | 0.2 | |
| | | | | | | | HF | 0.3 | |
| | | | | | | | HF | 0.4 | |
| | | 2.5 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | HF | 0.5 | Ce(IO ₃) ₄ , X |
| | | 3 | | 2 | | 4 | HF | 0.5 | |
| | | 3.5 | | 2 | | 4 | HF | 0.5 | |
| | | 4 | | 4 | | 4 | HF | 1 | Cs ₂ I ₄ O ₁₁ , CsIO ₃ , Ce(IO ₃) ₄ |
| | | 8 | | 4 | | 4 | HF | 1 | |
| | | 5 | | CsF | | 8 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ |
| 4 | 4 | | 0.3 | | CsIO ₃ , X | | | | |
| 6 | Cs ₂ CO ₃ | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | HF | 0.1 | CsIO ₃ , Ce(IO ₃) ₂ F ₂ , X |
| | | | | | | | HF | 0.2 | |
| | | | | | | | HF | 0.3 | |
| | | | | | | | HF | 0.4 | |
| 7 | Li ₂ CO ₃ , LiF | 0.75, 2.5 | - | - | HIO ₃ | 4 | - | - | CeOF, X |
| 8 | Na ₂ CO ₃ , NaF | 0.75, 2.5 | - | - | HIO ₃ | 4 | - | - | Ce ₃ O ₄ F ₃ , CeOF, X |

*X – неидентифицированные фазы

Таблица 27. Составы исходной шихты при уточнении условий синтеза иодата Cs-Ce.

| № | CsF (ммоль) | CeO ₂ (ммоль) | H ₅ IO ₆ (ммоль) | HIO ₃ (ммоль) | I ₂ O ₅ (ммоль) | HF (мл) | Продукты |
|----|--|-----------------------------|---|-----------------------------|--|------------|---|
| 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | - | - | Ce(IO ₃) ₄ , X |
| 2 | 2 | 1 | - | 4 | - | 0.5 | CsIO ₃ , X |
| 3 | 2 | 1 | 2 | 4 | - | 0.5 | CeOF, CsIO ₃ , X |
| 4 | 2 | 1 | - | - | 1.2 | 0.5 | CsIO ₃ , X |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 4 | - | - | Cs ₂ Ce(IO ₃) ₆ , X |
| 6 | 2 | 1.5 | 2 | 4 | - | - | Cs ₂ Ce(IO ₃) ₆ |
| 7 | 2 | 1.5 | - | 4 | - | 0.5 | CsIO ₃ , X |
| 8 | 2 | 1.5 | 2 | 4 | - | 0.5 | X |
| 9 | 2 | 1.5 | - | - | 1.2 | 0.5 | X |
| 10 | - (1Cs ₂ CO ₃) | 1 | - | 1 | - | 2 | Ce(IO ₃) ₂ F ₂ |
| 11 | - (2Cs ₂ CO ₃) | 1 | - | 1 | - | 0.5 | CsIO ₃ , X |
| 12 | - (2Cs ₂ CO ₃) | 1.5 | - | 1 | - | 0.5 | CsIO ₃ , X |

*X – неидентифицированные фазы

Таблица 28. Кристаллографические характеристики $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$, параметры рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структур.

| Формула | $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ | $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ |
|---|---------------------------------------|---|
| Кр. Система | Моноклинная | Ромбическая |
| Пр. гр. | $C2/c$ | $Cmc2_1$ |
| Z | 4 | 4 |
| Температура (К) | 293(2) | 101 |
| a , Å | 14.0652 (3) | 11.1518(6) |
| b , Å | 8.1890 (2) | 8.1187(4) |
| c , Å | 17.7221 (4) | 17.1581(10) |
| β , ° | 103.601 (2) | - |
| V , Å ³ | 1983.99 (8) | 1553.46(15) |
| Размер кристалла, мм ³ | $0.12 \times 0.09 \times 0.06$ | $0.33 \times 0.22 \times 0.21$ |
| $d_{\text{выч}}$, г·см ⁻³ | 4.872 | 5.150 |
| μ , см ⁻¹ | 153.28 | 191.80 |
| F(000) | 2520 | 2104 |
| Полнота $2\theta = 25.242^\circ$ | 99.8 % | 99.7 % |
| Число измеренных отражений | 17928 | 7412 |
| Число независимых отражений (Rint) | 3526 (0.0232) | 2160 (0.0865) |
| Количество уточняемых параметров | 123 | 123 |
| R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0164 / 0.0361 | 0.0391 / 0.0866 |
| R_1 / wR_2 [всех отраж.] | 0.0179 / 0.0365 | 0.0415 / 0.0896 |
| GOF | 1.075 | 0.945 |
| Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³ ($d_{\text{min}}/d_{\text{max}}$) | -1.845 / 1.536 | -2.352 / 2.093 |

2.2.6. Синтез иодатов и иодат-фторидов M^{IV} -ЩМ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

В качестве шихты использовали смеси составов, представленных в табл. 29. Во все автоклавы вносили по 0,5; 2-3 мл H_2O . Синтезы проводили при температуре 230°C или

250°C в течение 120 часов с последующим охлаждением в течение 30 часов до 207°C и конечным охлаждением до комнатной температуры в течение 30 часов. Синтез № 5 – при температуре 250°C в течение 73 ч с последующим охлаждением до 30°C за 72 часа.

Таблица 29. Составы исходной шихты при проведении гидротермального поиска иодатов, иодат-фторидов M(IV) (M = Zr, Hf) -ЩМ.

| № | Фторсодержащая фаза или карбонат ЩМ | | Иодсодержащий компонент | | | | Минерализатор | | Оксид металла | | Продукты |
|---|--|---------------|--------------------------------|---------------|------------------|---------------|---------------|------------|------------------|---------------|--|
| | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, ммоль | Состав | Кол-во, мл | Состав | Кол-во, ммоль | |
| 1 | NaF | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | - | | HfO ₂ | 1 | Na ₅ Hf ₂ F ₁₃ , X |
| | | | | | | | | | ZrO ₂ | 1 | Na ₅ Zr ₂ F ₁₃ , X |
| 2 | KF·2H ₂ O | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | | | HfO ₂ | 1 | K ₃ HfF ₇ , X |
| | | | | | | | | | ZrO ₂ | 1 | K ₃ ZrF ₇ , X |
| 3 | LiF | 4 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | | | HfO ₂ | 2 | LiIO ₃ , X |
| | | | | | | | | | ZrO ₂ | 2 | LiIO ₃ , Li ₂ ZrF ₆ , X |
| 4 | RbF | 2-4; 8 | H ₅ IO ₆ | 2 | HIO ₃ | 4 | | | HfO ₂ | 1; 2 | RbHf ₂ F ₉ , RbIO ₃ , X |
| | | | | | | | | | ZrO ₂ | 1; 2 | RbZr ₂ F ₉ , RbIO ₃ , X |
| 5 | A ₂ CO ₃ (A=Na, K, Rb) | 0.5 | HIO ₃ | 1 | - | - | HF | 0,5 | HfO ₂ | 1 | Hf(IO ₃) ₂ F ₂ , Na ₂ HfF ₆ , KHfF₅ , K ₃ HfF ₇ , RbHf ₂ F ₉ |

*X – неидентифицированные фазы

2.2.7. Тестирование методов метатезиса и синтеза с флюсом для получения иодат-фторидов металлов

Учитывая наблюдающиеся сложности при получении иодат-фторидов гидротермальным способом, мы расширили перечень методик, тестируя синтез с флюсом. В качестве шихты для этого синтеза использовали смеси составов, представленных в табл. 30. Автоклавы нагревали за 2 ч до температуры 250°C, выдерживали при этой температуре в течение 72 ч и охлаждали до 30°C за 35ч.

Детальные сведения о составе шихты при гидротермальном поиске иодат-фторидов РЗЭ представлены в таблице 31. Температура синтеза варьировалась в диапазоне 160–240°C, а продолжительность – от 3 до 5 суток.

Кристаллографические параметры кристаллов, полученных нами в ходе низкотемпературного синтеза с флюсом из эксперимента № 1, и характеристики

рентгенодифракционного эксперимента, представлены в таблице 32, координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в приложении 12.

Таблица 30. Составы исходной шихты при проведении синтеза с флюсом.

| № п/ п | Фаза | Коли- чество , ммоль | Фаза | Коли- чество , ммоль | Фаза | Коли- чество , ммоль | Фаза | Коли- чество , ммоль | Продукты |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| 1 | NH ₄ NO ₃ | 2 | HIO ₃ | 1.5 | SmF ₃ | 5 | - | | Sm(IO ₃) ₃ ·HIO ₃ |
| 2 | | | | | NdF ₃ | | | | Nd(IO ₃) ₃ , X |
| 3 | | | | | GdF ₃ | | | | Gd(IO ₃) ₃ , X |
| 4 | | | | | LaF ₃ | | | | La(IO ₃) ₃ , X |
| 5 | | | | | YbF ₃ | | | | Yb(IO ₃) ₃ , X |
| 6 | | | | | BiF ₃ | | | | BiO _{0.51} F _{1.98} , X |
| 7 | | | | | EuF ₃ | | | | Eu(IO ₃) ₃ , X |
| 8 | NH ₄ NO ₃ | 1 | NaIO ₃ | 1 | NdF ₃ | 1 | Nd ₂ O ₃ | 1 | Nd(IO ₃) ₃ , X |
| 9 | KF·HF | 1 | NaIO ₃ | 1 | SmF ₃ | 1 | Sm ₂ O ₃ | 1 | Sm(IO ₃) ₃ , X |
| 10 | KF·HF | 1 | NaIO ₃ | 1 | NdF ₃ | 2 | Nd ₂ O ₃ | 1 | Nd(IO ₃) ₃ , X |
| 11 | NH ₄ NO ₃ | 1 | NaIO ₃ | 1 | SmF ₃ | 2 | Sm ₂ O ₃ | 1 | Sm(IO ₃) ₃ , X |

*X – неидентифицированные фазы

Таблица 31. Состав шихты при гидротермальном поиске иодат-фторидов РЗЭ.

| № | Общий состав шихты | <i>Ln</i> | Ln_2O_3/HIO_3 | <i>HF</i> , мл | H_2O , мл | (6%) HNO_3 , мл | Продукты |
|---|--|-----------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | $Ln_2O_3 + HIO_3 + HF + H_2O$ | Y | 1:1 – 1:5 | 0.3; 0.4; 0.6; 1.5 | 0.2; 2 | - | YI_5O_{14} , $Ln(IO_3)_3$, X |
| | | Ho | 1:5 | 0.2 - 0.6 | 0.2- 0.6 | - | |
| | | Ho | 1:5 | 0.4 | 0.2 | 0,2 | |
| | | Ho | 1:5 | 0.4 | 0.2 | 0,4 | |
| | | Ho | 1:3 | 0.6 | 0.2 | - | |
| | | Yb | 1:5 | 0.4- 0.6 | 0.2- 3.5 | - | |
| | | Lu | 1:5 | 0.6 | 0.2 | - | |
| 2 | $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + I_2O_5 + HF + HNO_3 + H_2O$ | <i>Ln</i> | $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/I_2O_5$ | <i>HF</i> | H_2O | (6%) HNO_3 | NdF_3 , $Nd(IO_3)_3$, X |
| | | Nd | 1:3 | 0.1- 0.5 | | 2 | |
| 3 | $Ln_2O_3 + HIO_3 + HBF_4 + H_2O$ | <i>Ln</i> | Ln_2O_3/HIO_3 | <i>HF</i> , <i>HBF_4</i> | H_2O | | LnF_3 , $Ln(IO_3)_3$, X |
| | | Nd | 1:3 | 0.2 | | - | |
| | | Ho | 1:3 | 0.2 | | - | |
| 4 | $K_2CO_3 + Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + HIO_3 + HF + H_2O$ | <i>Ln</i> | $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/HIO_3$ | <i>HF</i> | K_2CO_3 , ммоль | | NdF_3 , Nd_2O_3 , X |
| | | Nd | 1:6 | 2 | 2.5 | - | |
| 5 | $KF + Ln_2O_3 + H_5IO_6 + HF + H_2O$ | <i>Ln</i> | Ln_2O_3/H_5IO_6 | <i>HF</i> | H_2O | <i>KF</i> , ммоль | LnF_3 , Ln_2O_3 , X |
| | | Nd | 0.5:2 | 1 | 1 | 2 | |
| | | | | | | $KF \cdot 2H_2O$ ммоль | |
| | | | 0.5:2 | 1 | 1 | 2 | |
| | | Eu | 0.5:2 | 1 | 1 | 2 | |
| | | Dy | 0.5:2 | 1 | 1 | 2 | |
| 6 | $NH_4F + Ln_2O_3 + H_5IO_6 + HF + H_2O$ | <i>Ln</i> | Ln_2O_3/H_5IO_6 | <i>HF</i> | H_2O | NH_4F , ммоль | LnF_3 , Ln_2O_3 , X |
| | | La | 0.5:2 | 1.5 | 1.5 | 4 | |
| | | Nd | 0.5:2 | 1.5 | 1.5 | 4 | |
| | | Sm | 0.5:2 | 1.5 | 1.5 | 4 | |
| | | Gd | 0.5:2 | 1.5 | 1.5 | 4 | |
| 7 | $NaF + Ln_2O_3 + H_5IO_6 + HF + H_2O$ | <i>Ln</i> | Ln_2O_3/H_5IO_6 | <i>HF</i> | H_2O | | $Ln(IO_3)_3$, $NaIO_3$, X |
| | | Pr | 1:1 | 1 | 1 | - | |
| | | Ho | 1:1 | 1 | 1 | - | |
| | | Yb | 1:1 | 1 | 1 | - | |

Таблица 32. Кристаллографические характеристики кислого иодата $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, параметры рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры.

| | |
|--|---|
| Формула | $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ |
| Кр. система | Моноклинная |
| Пр. гр. | $P2_1/c$ |
| Z | 6 |
| Температура (К) | 100(2) |
| $a, \text{\AA}$ | 10.4637(6) |
| $b, \text{\AA}$ | 7.4629(5) |
| $c, \text{\AA}$ | 14.0174(13) |
| $\beta, ^\circ$ | 110.526(2) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 1025.12(13) |
| Размер кристалла, мм | 0.087 x 0.080 x 0.034 |
| $d_{\text{выч}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 5.514 |
| $\mu, \text{см}^{-1}$ | 178.36 |
| F(000) | 1484 |
| Полнота $2\theta = 25.242^\circ$ | 99.1 % |
| Число измеренных отражений | 5438 |
| Число независимых отражений (Rint) | 2073 (0.0519) |
| Количество уточняемых параметров | 154 |
| $R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0331 / 0.0697 |
| $R_1 / wR_2 [\text{всех отраж}]$ | 0.0386 / 0.0739 |
| GOF | 1.043 |
| Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{\AA}^{-3} (d_{\text{min}}/d_{\text{max}})$ | -1.344 / 1.407 |

С целью тестирования методов метатезиса использовали следующие исходные компоненты: LnOCl ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) и KIO_2F_2 . Исходные вещества перетирали и прессовали в таблетку, помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали, отпаивали и ставили на синтез при температурах, указанных в таблице 33.

Таблица 33. Составы исходной шихты при проведении ампульного метода синтеза.

| № | LnOCl (Ln=La, Nd) | KIO ₂ F ₂ | Температура синтеза, °C | Время синтеза, ч | Продукты |
|---|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|------------------|---|
| 1 | 1 | 1 | 300 | 100 | LnF ₃ (Ln=La, Nd), KCl, X |
| 2 | 1 | 1 | 340 | 100 | |
| 3 | 1 | 1 | 380 | 280 | |
| 4 | 1 | 1 | 470 | 140 | |

*X – неидентифицированные фазы

2.3. Методы исследования образцов

2.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Порошкограммы получали на дифрактометре STOE STADI-P (излучение CuK α 1, Ge (111) монохроматор, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Съемка выполнялась при комнатной температуре, диапазон съемки 5-70° 2 θ . Обработку рентгенограмм вели с использованием программы WinXPow (Stoe&Cie GmbH) и базой данных ICDD (PDF2), ICSD.

2.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов осуществляли с использованием нескольких дифрактометров. Структуры были определены прямым методом при использовании SHELXT [178] и уточнены по F² при помощи SHELXL-2018 [179]. Все атомы, за исключением атомов водорода, были уточнены с использованием анизотропного приближения.

Для некоторых соединений съемку проводили при 100 K на дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащенном детектором Photon-III (ф- и ω -сканирование), при задействовании MoK α -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) оптика Монтеля. Интегрирование первичных данных проводили в программе SAINT [180]. Поправку на поглощение вводили полуэмпирически по программе SADABS [181].

Для PCA другой части монокристаллов съемку выполняли на дифрактометре STOE STADIVARI, оснащенном детектором Pilatus100K с использованием MoK α -излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Сбор данных и обработку изображений осуществляли с помощью программы X-Area 1.67 (STOE & Cie GmbH, Дармштадт, Германия, 2013). Данные по интенсивности были масштабированы с помощью программы LANA (часть X-Area) для минимизации

различий интенсивностей эквивалентных по симметрии отражений (алгоритм MULTISCAN).

Для третьей части соединений съемку проводили на дифрактометре Rigaku Xtalab Synergy-S (излучение $\text{MoK}\alpha$, 50 кВ/1,0 мА, высокоскоростной детектор прямого действия (HyPix-6000HE)). Данные дифракции были интегрированы с использованием программного обеспечения CrysAlis Pro Agilent Technologies и скорректированы с учетом фона, эффектов Лоренца и поляризации, а также поглощения [182].

2.3.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии реализовывали при помощи электронного микроскопа LeoSupra 50 VP с ускоряющим напряжением 15 кВ, укомплектованного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа.

2.3.4. Термический анализ

Термический исследование образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409PC/PG в кварцевых контейнерах на воздухе в интервале температур от комнатной до 900°C. Масса образцов составляла не менее 10 мг, скорость нагрева - 10°/мин.

2.3.5. ИК спектроскопия

Для получения ИК-спектров новых фаз использовали спектрометр PerkinElmer Spectrum One Fourier в интервале 4000 – 400 см^{-1} . В качестве образцов служили таблетки исследуемых соединений, спрессованных с оптически чистым КВг.

2.3.6. Спектроскопия ЯКР ^{127}I монокристаллов

Спектры ЯКР ядер ^{127}I измеряли при $T = 300\text{ K}$ стандартным методом спинового эха на специально разработанном фазово-когерентном импульсном ЯКР-спектрометре с цифровым квадратурным детектированием сигнала непосредственно на несущей частоте. Спектры регистрировали как сумму Фурье-преобразований второй половины спинового эха [183, 184]. Измерения проводили на исследуемом образце и на образце сравнения – иодноватой кислоте $\alpha\text{-HIO}_3$ – при одинаковых параметрах импульсной последовательности.

2.3.7. Измерения интенсивности сигнала ГВГ

Для определения нелинейно-оптических свойств проводили измерения интенсивности сигнала второй оптической гармоники на поликристаллических образцах по схеме Куртца и Перри [185]. В качестве источника излучения использовали YAG: Nd-лазер Minilite-I ($\lambda = 1064$ нм, частота повторения 10 импульсов в секунду, длительность импульса 3 нс, регистрация излучения второй гармоники по схеме на отражение. Последнее позволило исключить зависимость величины регистрируемого сигнала от толщины слоя порошка, который рассматривался как полубесконечный.

Порошкообразные образцы для измерений ГВГ получали с различным размером кристаллических зерен. Эти образцы готовили измельчением в ступке кристаллов, отобранных в соответствии с характерным для них габитусом из общей массы продукта гидротермального синтеза. После измельчения порошки разделяли с помощью сит на фракции с размером зерен от 5 до 200 мкм. Тончайший порошок размером 3–5 мкм был получен путем длительного измельчения кристаллов в спирте до образования суспензии, которую затем высушивали. Эту фракцию использовали для сравнения нелинейно-оптической активности образцов с эталонным порошком α -кварца (или KDP) с тем же размером зерна для исключения размерного фактора. Интенсивность оптического сигнала на частоте второй гармоники $I_{2\omega}$ измеряли в долях интенсивности ГВГ от мелкодисперсного порошка кварца, которая была принята за единицу. Расчет $d_{эфф}$ производился по упрощенной формуле (для размера частиц 3-5 мкм):

$$\langle d_{эфф} \rangle \sim 0.365 \text{ пм/В} [I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)]^{1/2}$$

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Поисковый синтез и диагностика новых фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$

Структуры $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$) относятся к нецентросимметричной пространственной группе Cs и включает два кристаллографически независимых атома РЗЭ, два атома натрия и восемь атомов йода. Особенности этих структур рассмотрим на примере иодата натрия-празеодима.

В ней каждый атом йода координирован тремя атомами кислорода, длина связей I–O варьирует в диапазоне от 1.787(12) до 1.844(8) Å, дополняемой тремя слабыми взаимодействиями I...O (2.426(10) – 2.435(10)). Ближайшие кислородные соседи для ионов натрия и празеодима находятся на расстояниях, указанных в таблице 34.

Оба атома празеодима имеют КЧ = 8 и образуют оксидные полиэдры по геометрии искаженных квадратных антипризм (рис. 62).

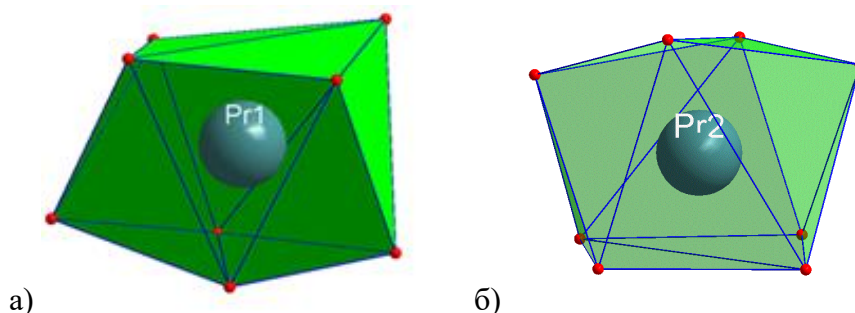


Рис. 62. Координационный полиэдр $\text{Pr}(1)\text{O}_8$ (а) и $\text{Pr}(2)\text{O}_8$ (б).

Полиэдры РЗЭ и иодатные анионы образуют фундаментальные единицы $[\text{Ln}_2(\text{IO}_3)_8]$, формирующие слои толщиной равной $a/2$, расположенные вдоль оси b . Сцепление слоев в кристаллической решетке обеспечивается шестью видами слабых взаимодействий $\text{I} \cdots \text{O}$ ($2.5 \text{ \AA} - \geq 3 \text{ \AA}$) между слоями (рис. 63). Атомы ЦМ размещены в каналах слоев (рис. 63).

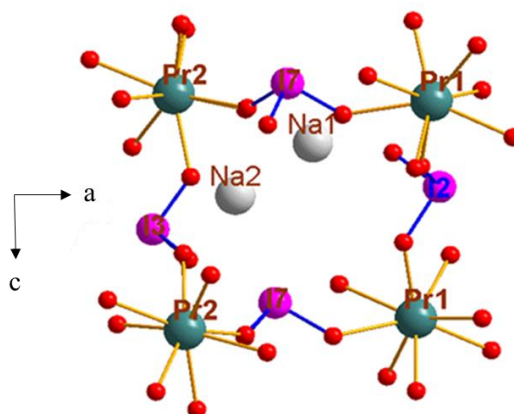


Рис. 63. Канал в слоях в структуре $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

Сумма валентных усилий для обоих натриевых катионов, учитывающая взаимодействие с восемью ближайшими кислородными соседями, близка к единице, что выражается в значениях 0.99 и 0.93 в. ед., соответственно. Координационные полиэдры для обоих катионов представляют собой искаженные квадратные антипризмы. В частности, для $\text{Na}(1)$ антипризма формируется двумя бидентатными и четырьмя монодентатными группами IO_3 , в то время как для $\text{Na}(2)$ она образуется тремя бидентатными и двумя монодентатными группами (рис. 64).

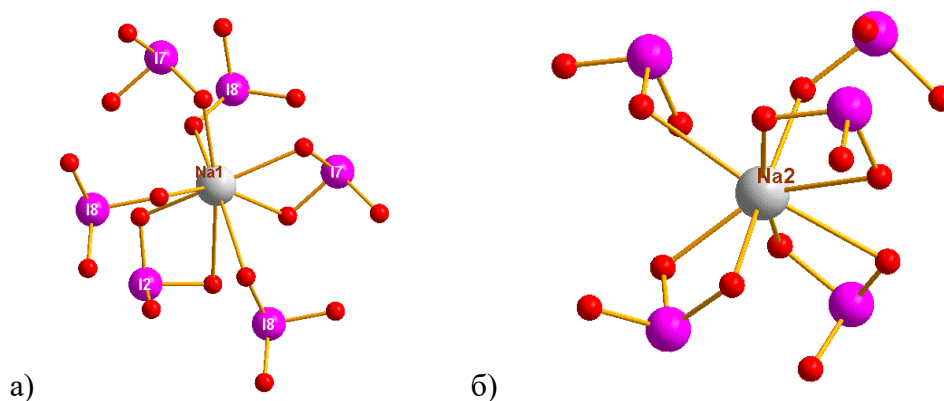


Рис. 64. Координационное окружение иодатными группами катионов Na1 (а) и Na2 (б) в $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

В кристаллической структуре эти два полиэдра соединяются общими ребрами, что приводит к образованию зигзагообразной цепи вдоль оси b (рис. 65а). Антипризма $\text{Pr}(1)\text{O}_8$ обобщает одно ребро и одну вершину с антипризмами $\text{Na}(1)\text{O}_8$, которые находятся в непосредственной близости на соседних «ступеньках» натрий-оксидной цепи, как показано на рисунке 65б. В то же время, антипризма $\text{Pr}(2)\text{O}_8$ соединяет соседние цепи в направлении, перпендикулярном предыдущему (рис. 65в).

Таблица 34. Длины связей М-О (М = Pr, Na) в структуре $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

| Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å |
|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| Pr1-O6 | 2.361(13) | Pr2-O8 | 2.363(13) | Na1-O22 | 2.341(16) | Na2-O8 | 2.377(15) |
| Pr1-O5 | 2.371(12) | Pr2-O7 | 2.403(12) | Na1-O20 | 2.474(14) | Na2-O20 | 2.472(13) |
| Pr1-O2 | 2.432(12) | Pr2-O21 | 2.444(11) | Na1-O4 | 2.482(15) | Na2-O22 | 2.479(17) |
| Pr1-O18 | 2.441(14) | Pr2-O12 | 2.470(13) | Na1-O19 | 2.518(12) | Na2-O12 | 2.603(16) |
| Pr1-O19 | 2.459(12) | Pr2-O9 | 2.476(12) | Na1-O21 | 2.544(14) | Na2-O23 | 2.667(15) |
| Pr1-O4 | 2.462(12) | Pr2-O15 | 2.484(14) | Na1-O24 | 2.628(14) | Na2-O7 | 2.749(15) |
| Pr1-O1 | 2.539(12) | Pr2-O11 | 2.500(12) | Na1-O23 | 3.009(14) | Na2-O21 | 2.856(14) |
| Pr1-O24 | 2.636(12) | Pr2-O20 | 2.507(12) | Na1-O4 | 2.482(15) | Na2-O9 | 2.918(15) |

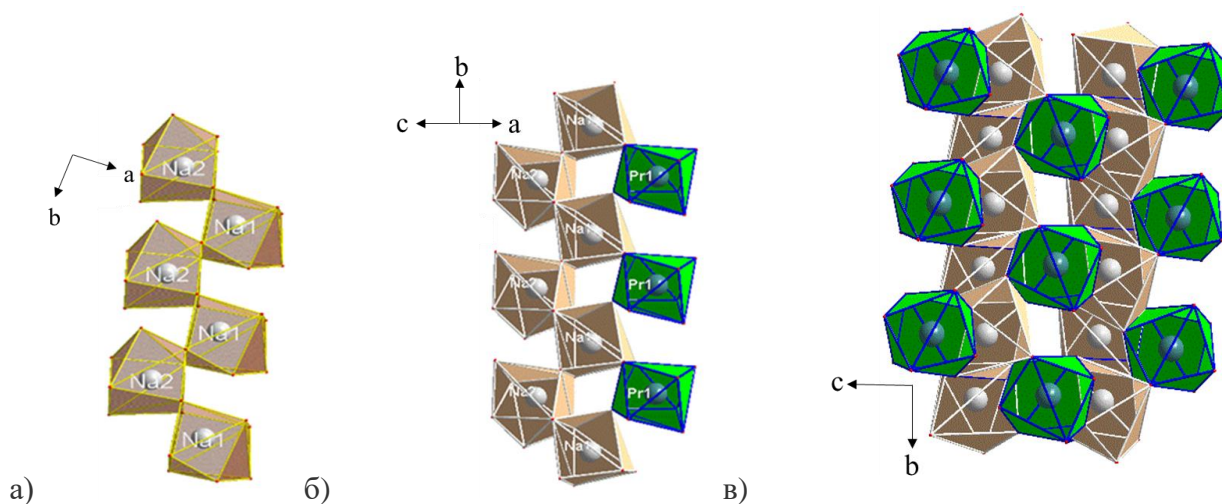


Рис. 65: а) зигзагообразная цепь полиэдров NaO_8 ; б) Колонна из полиэдров NaO_8 и PrO_8 (зеленым цветом выделены полиэдры празеодима, коричневым – полиэдры натрия); в) сочленение антипризмами $\text{Pr}(2)\text{O}_8$ натрий-оксидных цепей.

В итоге возникает слой из полиэдров металлов параллельный плоскости bc (рис. 66).

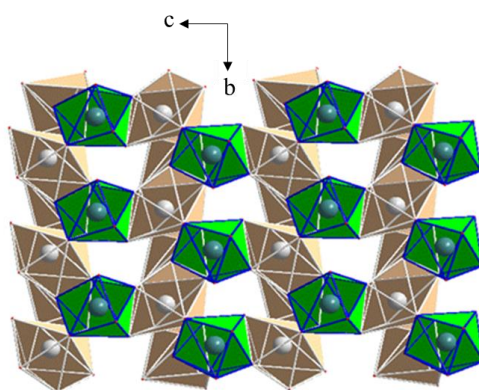


Рис. 66. Празеодим-натрий-оксидный слой в структуре $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

Таким образом, кристаллическую структуру данного соединения можно охарактеризовать как слоистую, состоящую из слоев полиэдров празеодима и натрия, соединенных группами IO_3 (рис. 67). Последовательное размещение одинаковых слоев образует колонки вдоль оси b , что приводит к удлинённому габитусу кристаллов, имеющих форму вытянутых стержней.

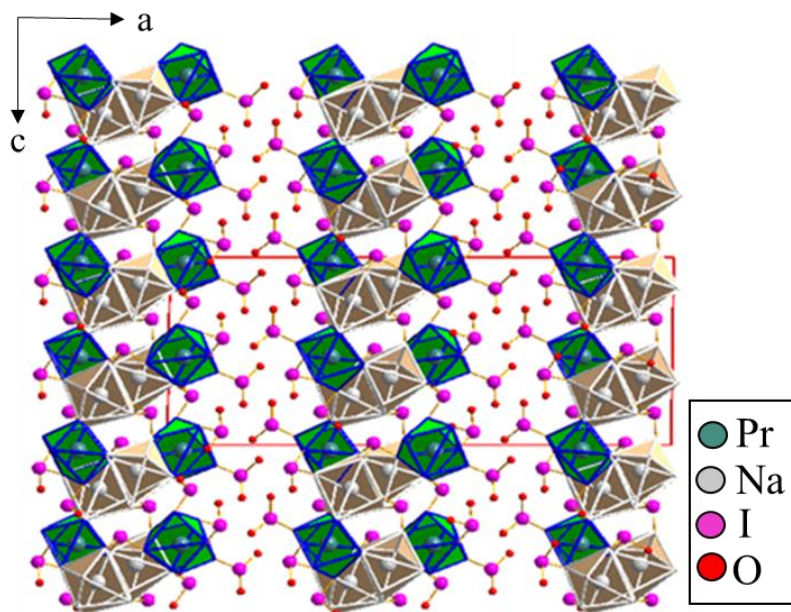


Рис. 67. Структура $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ (сплошной линией обозначен контур элементарной ячейки).

Слои полиэдров лантана, связанных группировками IO_3 (рис. 67), расположены параллельно плоскости (100) и связаны между собой слабыми взаимодействиями $\text{I} \dots \text{O}$.

По данным термического анализа (рис. 68), соединение с празеодимом ($\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$) стабильно до температуры 320°C . Соединение с тербием ($\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$) – до 510°C . При более высоких температурах термограмма имеет сложный характер, с несколькими ступенями потери массы, природа которых не установлена, поскольку цель нашего исследования состояла в том, чтобы определить границы термической устойчивости фаз.

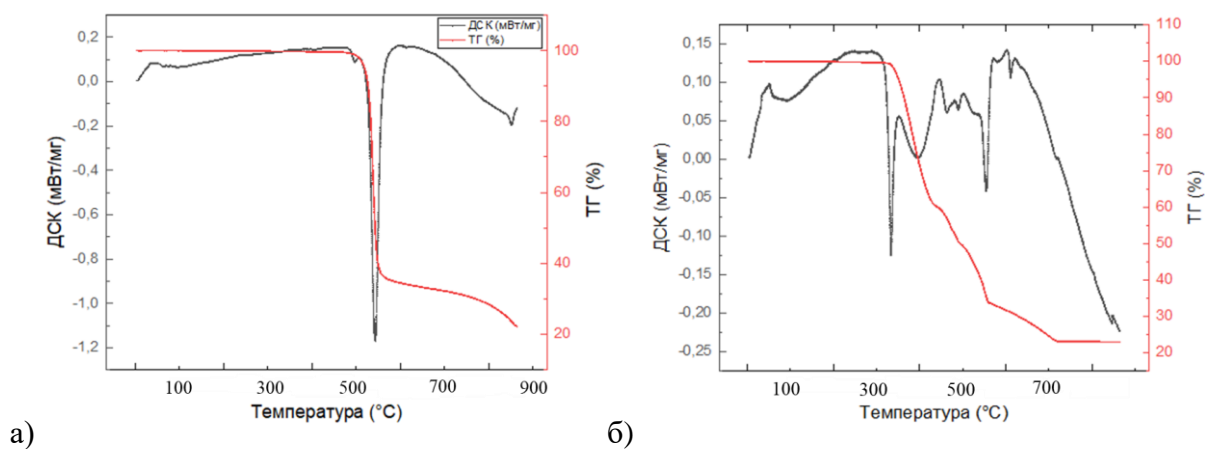


Рис. 68. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$: а) $\text{Ln} = \text{Tb}$,
б) $\text{Ln} = \text{Pr}$.

Среди полученных соединений, с точки зрения оптических свойств (рис. 69), выделяется производное тербия, кривая пропускания которого (рис. 69а) не содержит каких-либо полос поглощений в диапазоне 4000-1500 см^{-1} . На кривой $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ (рис. 69б) в том же частотном диапазоне наблюдаются полосы поглощения, которые могут быть связаны с адсорбированной водой. Это указывает на то, что изучаемые кристаллы прозрачны в данном спектральном диапазоне. Тем не менее, образец с празеодимом, по всей видимости, подвержен влиянию влаги из атмосферы. Остальные отмеченные полосы в диапазонах 900–500 см^{-1} , 450-400 см^{-1} относятся к колебаниям связи I–O групп IO_3 .

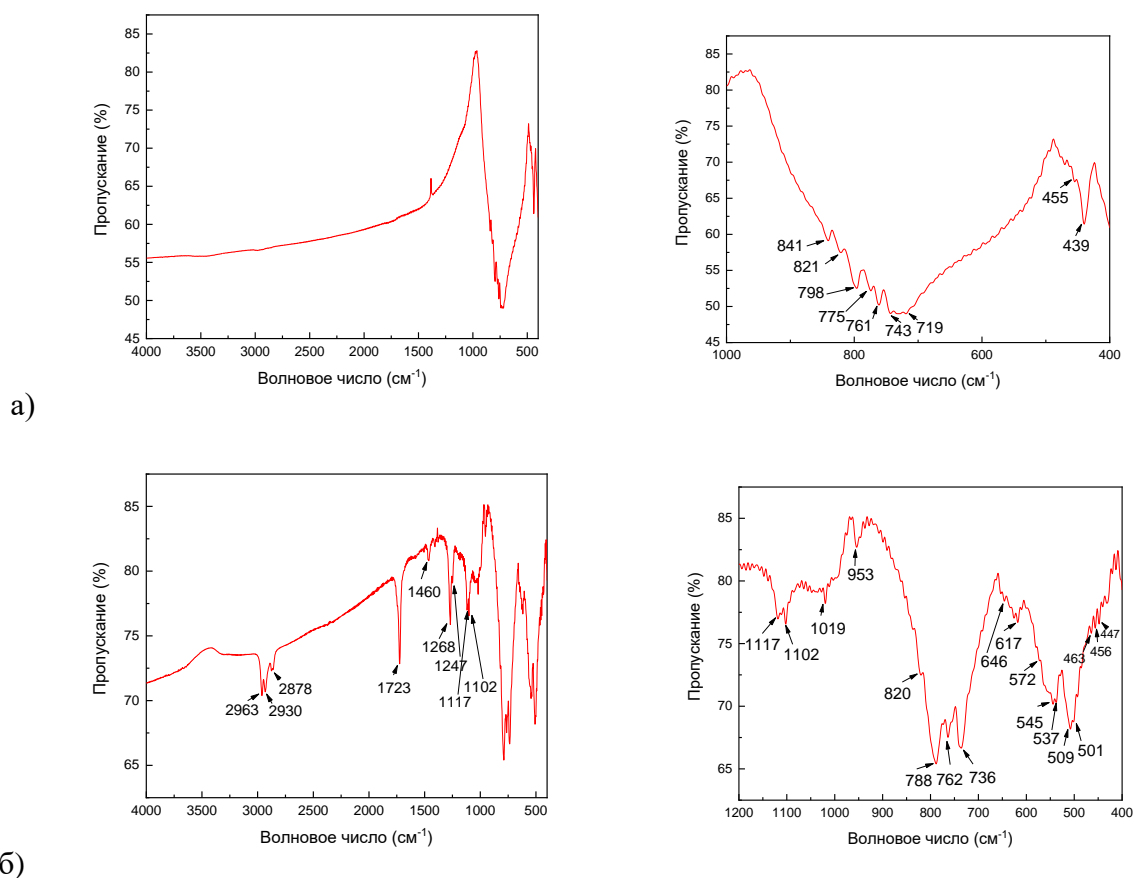


Рис. 69. ИК-спектры пропускания $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$: а) $\text{Ln} = \text{Tb}$; б) $\text{Ln} = \text{Pr}$.

Описываемые соединения принадлежат к НЦС пространственной группе C_s , поэтому демонстрируют способность генерировать сигнал второй оптической гармоники, интенсивность которого значительно превышает наблюдаемую в экспериментах с $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 70).

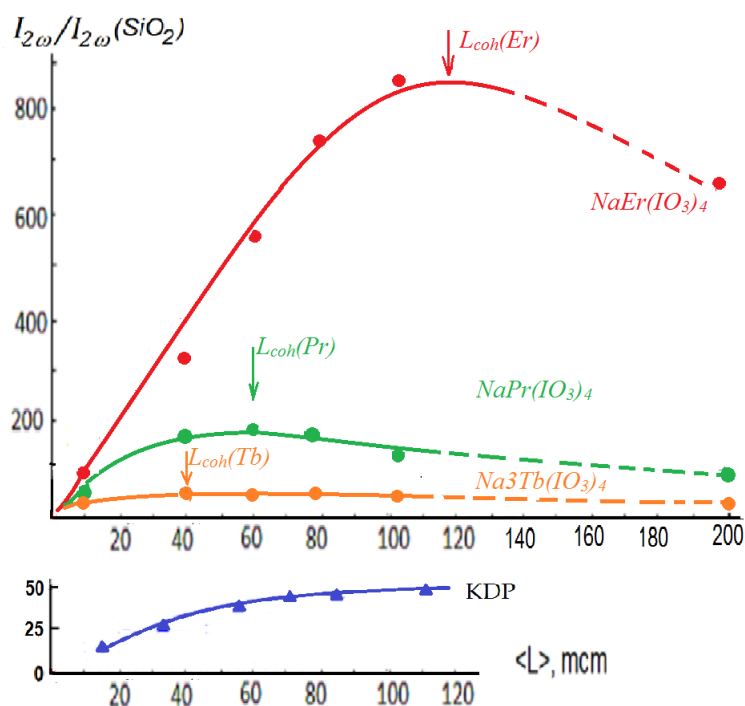


Рис. 70. Зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники от размера частиц для порошков $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tb}$) и KH_2PO_4 .

Синтез нами двух новых иодатов ($\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$, $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$) с учетом информации, имевшейся в литературе [96, 104, 131], привел практически к завершению поиска соединений в ряду $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$). С другой стороны, наше модифицирование гидротермального синтеза этих кристаллов открыло возможность получения однотипным способом всех представителей этого семейства, чем мы и воспользовались в нашей работе (раздел 2.2.2, таблица 20). Все полученные нами схожим методом (табл. 20) кристаллы были исследованы методом РФА. Рассчитанные параметры элементарных ячеек из порошковых экспериментов приводятся в таблице 35.

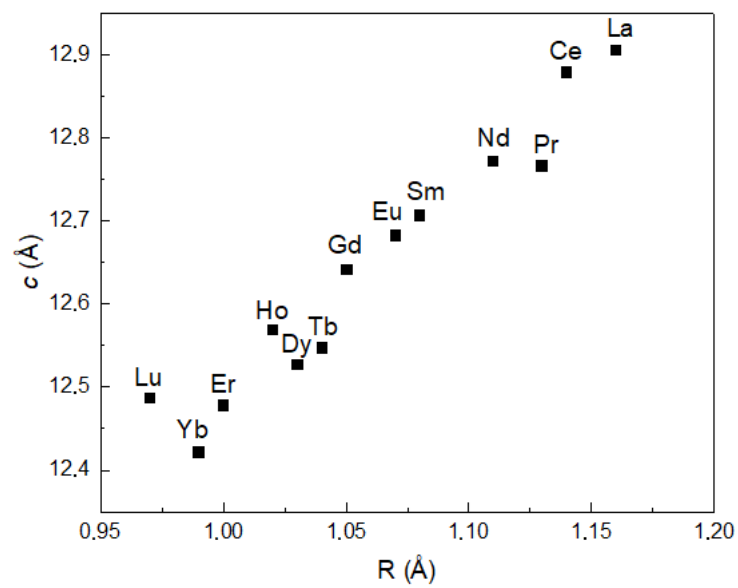
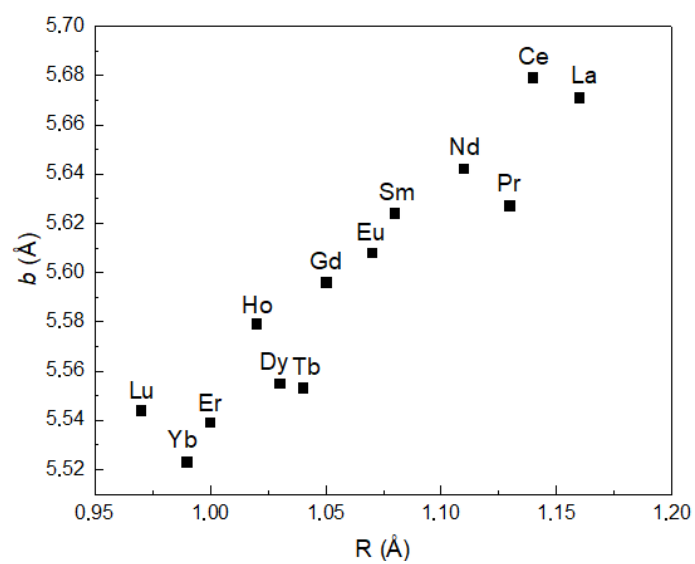
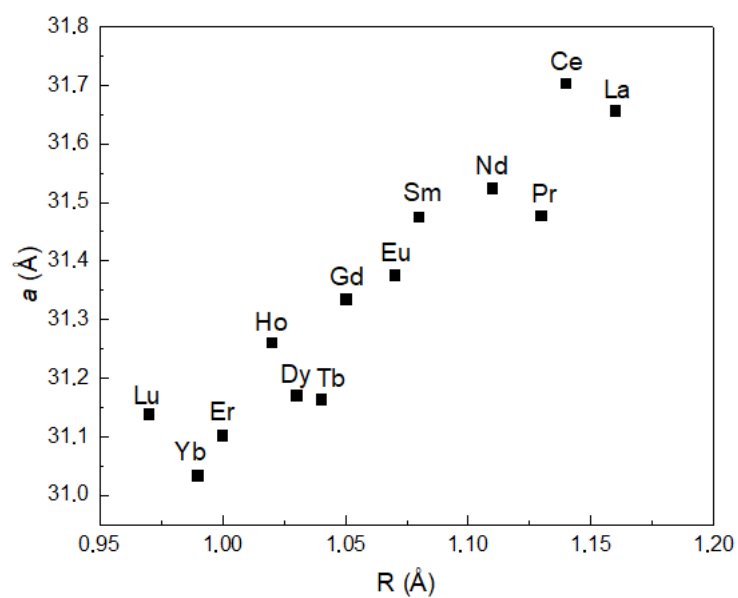
Для полученных препаратов был измерен сигнал ГВГ по методу Куртца-Перри [185].

Таблица 35. Параметры моноклинных элементарных ячеек фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, синтезированных нами.

| Ln | параметры элементарной ячейки | | | |
|----|-------------------------------|-----------|-----------|-------------|
| | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° |
| La | 31.59(6) | 5.675(8) | 12.92(3) | 90.9(1) |
| Ce | 31.715(7) | 5.680(1) | 12.883(2) | 90.74(1) |
| Pr | 31.45(3) | 5.631(3) | 12.761(9) | 90.79(4) |
| Sm | 31.45(4) | 5.623(6) | 12.70(1) | 90.87(8) |
| Eu | 31.29(3) | 5.590(6) | 12.64(1) | 91.17(6) |
| Tb | 31.14(5) | 5.570(9) | 12.56(2) | 91.02(3) |
| Ho | 31.24(6) | 5.577(3) | 12.568(9) | 91.05(4) |
| Er | 31.036(5) | 5.6104(6) | 12.564(8) | 91.14(5) |
| Yb | 31.045(9) | 5.524(1) | 12.422(3) | 91.13(2) |
| Lu | 31.15(2) | 5.558(4) | 12.463(8) | 90.94(4) |

Данные, приводимые в таблице 35, соответствуют литературе (*раздел 1.3, таблица 12*).

Как известно, в рассматриваемом ряду имеет место эффект лантаноидного сжатия, в соответствии с которым в анализируемых кристаллах при движении от La к Lu происходит уменьшение параметров элементарных ячеек (рис. 71). Однако это уменьшение не является строго линейным, что говорит о возможности небольших структурных перестроек. Анализ валентных углов O-I-O в ионах IO_3^- для $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ показывает незначительные, но систематические их изменения вдоль ряда РЗЭ. Уменьшение ионного радиуса Ln^{3+} ([64], при КЧ=8) приводит к изменению электростатического взаимодействия между катионами и анионами, что оказывает свое влияние на величину угла O-I-O. Эти изменения невелики и находятся в диапазоне 91.2(3)–172.7(3)°.



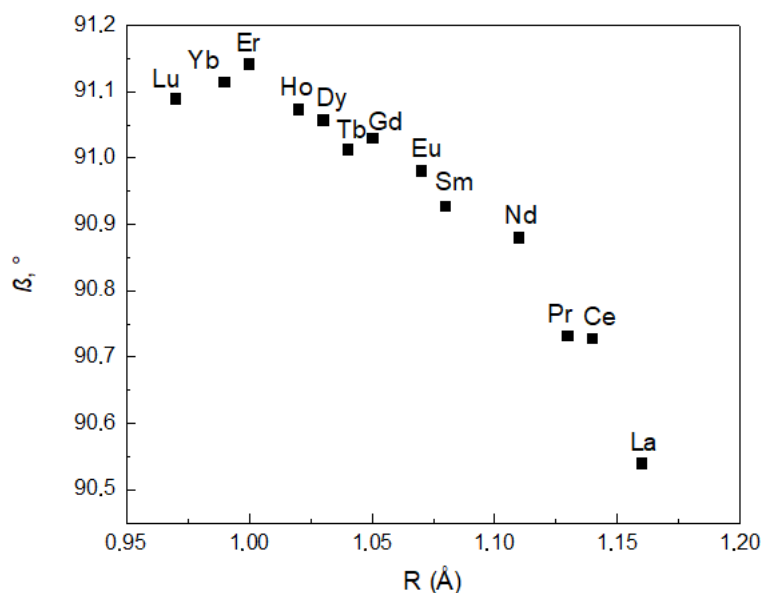


Рис. 71. Изменение параметров элементарных ячеек фаз $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, в зависимости от размера радиуса Ln.

Изоструктурность описываемых соединений подразумевает близость величин сигналов второй оптической гармоники, генерируемых производными разных лантаноидов. Но по нашим данным, полученным на одной установке, сигналы отличаются друг от друга (табл. 36, рис. 72). Основным объяснением этих различий являются адсорбционные свойства катионов лантанидов. Например, катионы La^{3+} и Eu^{3+} обладают значительными адсорбционными характеристиками при длинах волн 532 и 1064 нм. Это означает, что они способны эффективно поглощать свет в этих диапазонах, что, в свою очередь, влияет на процессы ГВГ. В отличие от них, катион Sm^{3+} демонстрирует адсорбцию лишь в области 1064 нм, что связано с переходами между уровнями $6H_{5/2} \rightarrow 6F_{9/2}$. Это поглощение света играет важную роль в процессе генерации второй оптической гармоники. Кроме того, стоит отметить, что празеодим (Pr^{3+}) также демонстрирует значительные адсорбционные свойства в диапазоне наблюдаемых длин волн, что также влияет на эффективность процессов ГВГ. В нашем исследовании мы проводили измерения сигналов ГВГ при длине волны 1064 нм, чтобы оценить эффективность генерации второй оптической гармоники при длине волны 532 нм.

В качестве еще одного обстоятельства, оказывающим свое влияние на эффект ГВГ, выступает уменьшение объемов элементарных ячеек вдоль ряда РЗЭ, что, по теории анионных групп [35], должно приводить к изменению «удельной плотности» активных групп в каждой единице объема.

Таблица 36. Интенсивность второй гармоники от порошков $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, относительно стандарта α -кварца.

| № | | | Интенсивность сигнала ГВГ, $I_{2\omega} / I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ | | | | | $d_{\text{эфф}}$, пм/В |
|----|---------------------------------------|------------------------------|---|----------|-----------|-------------|--------------------|----------------------------|
| | Ионные радиусы РЗЭ, Å (КЧ=8) | | 3 мкм | 5 мкм | 10 мкм | >200 мкм | Цвет | |
| 1 | 1.16 | $\text{NaLa}(\text{IO}_3)_4$ | 7 | 19 | 65 | 380 | бесцветный | 0.96 |
| 2 | 1.126 | $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ | 4 | 18 | 50 | 120 | ярко- зеленый | 0.73 |
| 3 | 1.11 | $\text{NaNd}(\text{IO}_3)_4$ | 6 | 12 | 18 | 70 | фиолетовый | 0.89 |
| 4 | 1.08 | $\text{NaSm}(\text{IO}_3)_4$ | 5.5 | 17 | 65 | 46 | бледно- желтый | 0.86 |
| 5 | 1.066 | $\text{NaEu}(\text{IO}_3)_4$ | 5.5 | 8.5 | 20 | 40 | желтоватые иглы | 0.86 |
| 6 | 1.053 | $\text{NaGd}(\text{IO}_3)_4$ | 6 | 12 | 36 | 80 | бесцветный | 0.89 |
| 7 | 1.04 | $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ | 4.8 | 12 | 60 | 40 | желтоватый | 0.80 |
| 8 | 1.015 | $\text{NaHo}(\text{IO}_3)_4$ | 5.5 | 11 | 28 | 30 | желтоватый | 0.86 |
| 9 | 1.004 | $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$ | 5 | 22 | 80 | 600 | бесцветный | 0.82 |
| 10 | 0.985 | $\text{NaYb}(\text{IO}_3)_4$ | 4.2 | 13 | 75 | 950 | бесцветный | 0.75 |
| 11 | 0.980 | $\text{NaLu}(\text{IO}_3)_4$ | 3.5 | 15 | 80 | 430 | бесцветный | 0.68 |

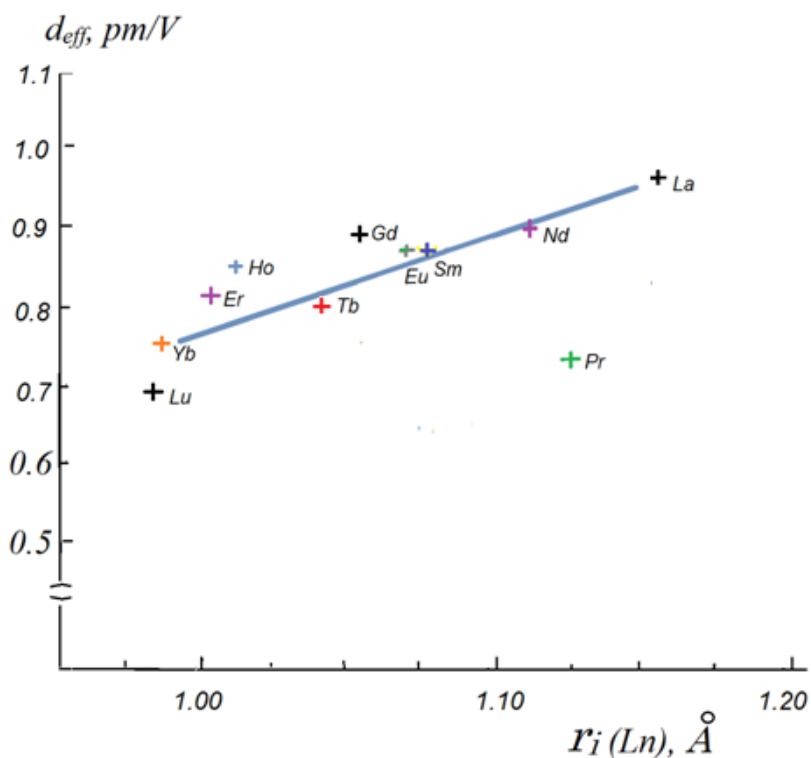


Рис. 72. Коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости в ряду соединений $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ в зависимости от размера иона РЗЭ (КЧ=8).

Пока не известен структурный аналог $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ с каким-либо другим щелочным металлом. Но полная схожесть структур наблюдается в семействах $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ [141]. Имея одинаковую степень окисления и относительно близкие ионные радиусы ($R = 1.02 \text{ \AA}$ для Na и 1.15 \AA для Ag для координационного числа 6 [64]), $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ изоструктурны фазам $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$.

С другой стороны, незадолго до окончания нашей работы появилась публикация [186], в которой сообщалось о синтезе иодата калия $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$, схожего по стехиометрии с описанными фазами, но не изоструктурного с ними. $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$ кристаллизуется в ЦС ромбической пространственной группе $Pbca$ ($a = 15.783 \text{ \AA}$, $b = 7.5493 \text{ \AA}$, $c = 20.181 \text{ \AA}$).

В основе его структуры лежат вдвоенные слои из квадратных антипризм LaO_8 , связанных группами IO_3 . В слоевых междуузлиях находятся катионы калия (рис. 73), которые координируются атомами кислорода, незадействованными в формировании полиэдра лантана (рис. 73а).

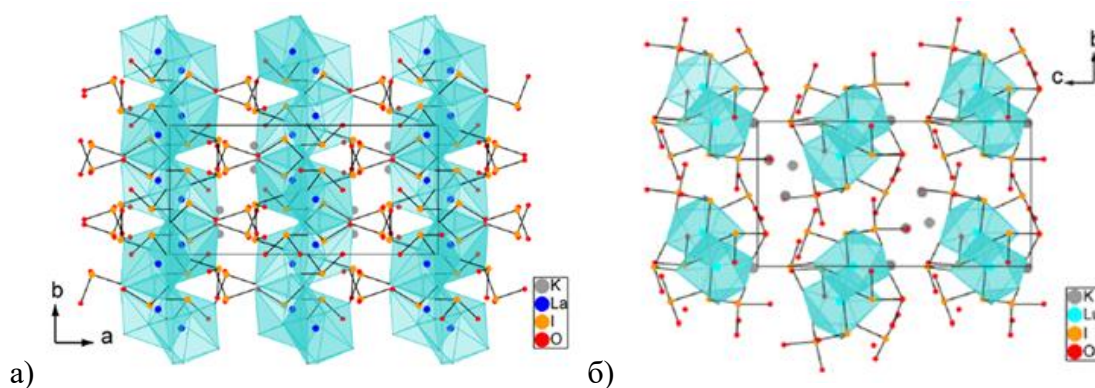


Рис. 73. а) Кристаллическая структура $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$; б) кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Lu}(\text{IO}_3)_5$ [186].

Еще одна фаза из числа интересующих нас объектов, обнаруженная в работе [186], $\text{K}_2\text{Lu}(\text{IO}_3)_5$, не имеет аналогов в рассматриваемом классе соединений. Координационное число у атома Lu по-прежнему 8, но это уже – деформированные кубы. Каждые два соседних куба обобщают свои ребра с формированием димеров, и в образуемые каналы внедряются катионы калия с образованием трехмерной структуры (рис. 73б), принадлежащей пространственной группе Pc . Существенно, что описанное изменение структуры $\text{K}_2\text{Lu}(\text{IO}_3)_5$ привело к снятию полного взаимогашения дипольных моментов иодатных групп, и данный кристалл генерирует вторую оптическую гармонику ($3 \times \text{KDP}$) [186].

Таким образом, изостехиометричное с $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ соединение $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$ [186] обнаружено лишь для лантана, наибольшего в ряду лантаноидов, поскольку структуры типа $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ подразумевают внедрение ЦМ в каналы в слоях, а для этого необходимы каналы заметного размера. Но даже в случае лантана оказывается затруднительным вместить в них необходимых два атома калия – происходит изменение структуры.

3.2. Поиск иодатов калия – РЗЭ

Наличие обширного семейства соединений $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ давало основание для поиска схожих двухкатионных иодатов с участием ближайших аналогов натрия. В рамках этого подхода мы провели тестирование гидротермального процесса в калий иодатных системах. При выборе компонентов исходной шихты мы ориентировались на результаты предыдущего параграфа и в качестве калийсодержащего вещества использовали $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Составы шихты в этих экспериментах приведены в таблице 23 (раздел 2.2.3). Температурные и временные параметры синтеза сохранили так же, как в случае с $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, однако проводили синтезы с варьированием условий эксперимента.

Конечные осадки представляли собой многофазные смеси, а в системах, содержащих оксиды La, Nd, Gd, Dy, Er, наряду с порошкообразными продуктами сформировались и монокристаллы, причем рентгенодифракционная диагностика и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволили выявить, что во всех случаях мы получили совокупность известных фаз: $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot (\text{HIO}_3)_{1.33}$, $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3 \cdot (\text{HIO}_3)_{1.33}$, $\text{K}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$, $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3$ (приложение 13), $\text{Gd}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{IO}_3)_3$.

Отсутствие искоемых соединений в указанных системах, скорее всего, связано со значительным увеличением ионного радиуса щелочного металла при переходе от натрия ($R = 1.18 \text{ \AA}$ при КЧ = 8) к калию ($R = 1.51 \text{ \AA}$ при КЧ = 8 [57]). Интервал ионных радиусов лантаноидов, задействованных в наших экспериментах, составлял $0.977 - 1.16 \text{ \AA}$ [64], т.е. достаточно близких к значению радиуса натрия. Можно предположить, что по стерическим обстоятельствам калиевому катиону сложно было бы разместиться в каналах слоев, формируемых полиэдрами лантана и иодатными группами в структурах типа $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$.

Известные на сегодняшний день иодаты К-РЗЭ $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ [126], $\text{KLa}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{K}_2\text{Lu}(\text{IO}_3)_5$ [186], образуют другие структуры, не имеющие аналогов. (Построение $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ напоминает, скорее, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ [187]).

3.3. Поиск иодатов РЗЭ-ЩМ с крупными ЩМ

3.3.1. Поиск иодата Cs-Sc

В предыдущем разделе мы показали, что из числа ЩМ партнером РЗЭ в фазах типа $AM(IO_3)_4$ выступает только натрий. В то же время при $M = Sc$ интересующие нас соединения формируются с задействованием крупных ЩМ. Уже известны $Rb_3Sc(IO_3)_6$ и $K_3Sc(IO_3)_6$. Оба принадлежат к нецентросимметричным пространственным группам, но не изоструктурны. Для выявления влияния другого ЩМ на структуру искомым кристаллов представлялось целесообразным провести поиск иодата Cs-Sc. Во время проведения нашего эксперимента в литературе появилась информация о получении в изучаемой системе иодата сложного состава $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ [167].

В основу нашего поискового синтеза мы положили схему, использованную в [145] для получения $Rb_3In(IO_3)_6$, но при этом мы учли, что состав конечного продукта часто определялся величиной pH среды. В соответствии с литературными данными, мы выбрали состав исходной шихты (таблица 24, раздел 2.2.4), варьируя в ней соотношения цезий и скандийсодержащих прекурсоров и меняя в ряде случаев кислотность реакционной среды добавлением соляной кислоты.

В первом эксперименте (таблица 24, раздел 2.2.4) мы не наблюдали образования кристаллов. Бесцветные кристаллы высадились из шихты, содержащей в качестве минерализатора соляную кислоту. Рентгенограммы усредненных проб перетертых продуктов опытов 3 - 7 содержали наборы практически одних и тех же рефлексов, не принадлежащих каким-либо известным фазам в задействованных системах.

Основные межатомные расстояния новой фазы $Cs_2HSc(IO_3)_6$ приведены в таблице 37. На их основе по зависимостям, предложенным в [188-190], мы рассчитали суммы валентных усилий связей в анализируемой структуре. Оба атома скандия формируют деформированные октаэдры (сумма валентных усилий 3.17 и 3.10, соответственно). Координационное число атома Cs1 составляет 7 ($CBY = 1.07$), а для атома Cs2 – 8 ($CBY = 1.09$).

Структура, определенная на основе проведенного рентгенодифракционного эксперимента, соответствовала формуле $Cs_2Sc(IO_3)_6$, в которой наблюдалось нарушение правила электронейтральности фазы. Очевидно, состав кристалла включает в себя еще один протон. Возможность замены одного щелочного катиона в соединениях $A_3In(IO_3)_6$ ($A = Rb, Cs$) на протон с формированием иодата $A_2InH(IO_3)_6$ известна [145], однако определить позицию протона на основе данных рентгеновского анализа образцов весьма

затруднительно. По мнению авторов [166] протон находится в центре инверсии. Однако, согласно указанным данным, центр инверсии находится на расстоянии 1.553 Å от O18, что много для системы О...Н...О. Следовательно, скорее всего, атом Н разупорядочен.

Таблица 37. Основные межатомные расстояния в структуре Cs₂HSc(IO₃)₆.

| Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å |
|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| Cs1 - O16 | 3.069(5) | Cs2 - O5 | 3.016(6) | I1 - O2 | 1.795(5) |
| Cs1 - O13 | 3.081(5) | Cs2 - O4 | 3.022(5) | I1 - O1 | 1.818(5) |
| Cs1 - O18 | 3.093(5) | Cs2 - O2 | 3.035(5) | I1 - O3 | 1.824(5) |
| Cs1 - O15 | 3.112(5) | Cs2 - O7 | 3.095(5) | I2 - O5 | 1.800(5) |
| Cs1 - O8 | 3.130(5) | Cs2 - O1 | 3.128(5) | I2 - O4 | 1.820(5) |
| Cs1 - O10 | 3.165(6) | Cs2 - O11 | 3.143(5) | I2 - O6 | 1.827(5) |
| Cs1 - O3 | 3.174(5) | Cs2 - O17 | 3.185(5) | I3 - O8 | 1.799(5) |
| Cs1 - O6 | 3.241(5) | Cs2 - O9 | 3.187(6) | I3 - O9 | 1.812(5) |
| Cs1 - O12 | 3.282(6) | Cs2 - O14 | 3.258(5) | I3 - O7 | 1.821(5) |
| Cs1 - O2 | 3.511(6) | Cs2 - O18 | 3.725(6) | I4 - O11 | 1.801(5) |
| Cs1 - O11 | 3.593(5) | Cs2 - O8 | 3.752(6) | I4 - O12 | 1.814(5) |
| | | | | I4 - O10 | 1.821(5) |
| Sc1 - O1 | 2.077(5) | Sc2 - O16 | 2.069(5) | I5 - O15 | 1.797(5) |
| Sc1 - O1 | 2.077(5) | Sc2 - O16 | 2.069(5) | I5 - O13 | 1.800(5) |
| Sc1 - O7 | 2.087(5) | Sc2 - O10 | 2.091(5) | I5 - O14 | 1.925(5) |
| Sc1 - O7 | 2.087(5) | Sc2 - O10 | 2.091(5) | I6 - O18 | 1.791(5) |
| Sc1 - O4 | 2.089(5) | Sc2 - O13 | 2.120(5) | I6 - O16 | 1.828(5) |
| Sc1 - O4 | 2.089(5) | Sc2 - O13 | 2.120(5) | I6 - O17 | 1.837(5) |

Оба октаэдра ScO₆ связываются с иодатными группировками IO₃, формируя основные структурные единицы состава Sc(IO₃)₆, которые чередуются в ячейке вдоль направления *c* и отделяются друг от друга атомами цезия (рис. 74).

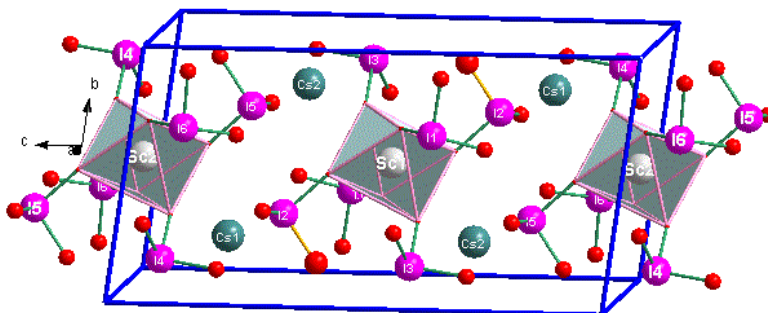


Рис. 74. Фундаментальные структурные единицы Sc(IO₃)₆ в ячейке Cs₂HSc(IO₃)₆.

Полиэдры цезия в описываемой структуре непосредственно между собой не связываются, но каждые два полиэдра атомов Cs1 соединяются через октаэдр Sc2, а

каждые два полиэдра Cs₂ – через октаэдр Sc₁ (рис. 75). Эти трехчленные группировки соединяются ионами IO₃⁻ в трехмерный каркас (рис. 76).

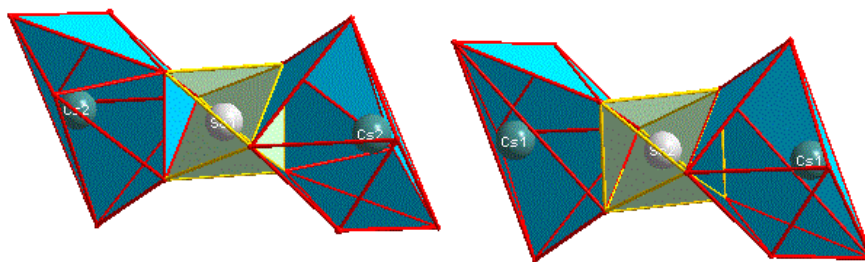


Рис. 75. Группировки из двух полиэдров Cs, соединенных октаэдрами Sc.

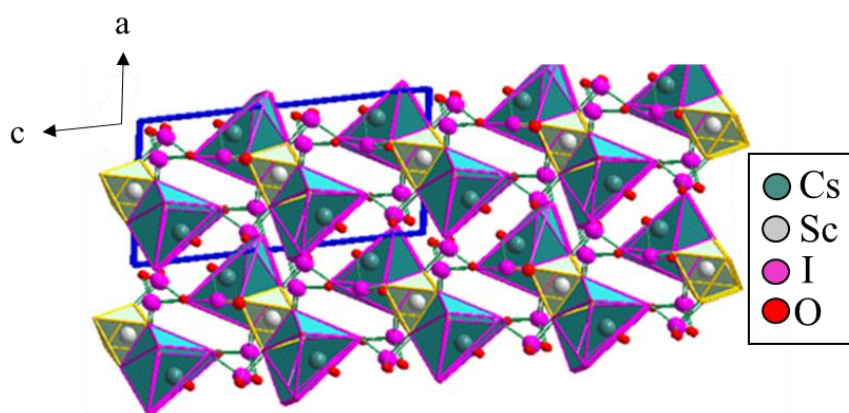


Рис. 76. Кристаллическая структура Cs₂ScH(IO₃)₆.

ИК спектр новой фазы Cs₂ScH(IO₃)₆ изображен на рис. 77, откуда следует, что яркие полосы поглощения в области 3000-1700 см⁻¹ отсутствуют, а слабые полосы 3480, 1627, 1098 см⁻¹ могут быть связаны с наличием связи Н-О в этом кристалле. Полосы в интервале 817-426 см⁻¹ относятся к колебаниям I-O связи.

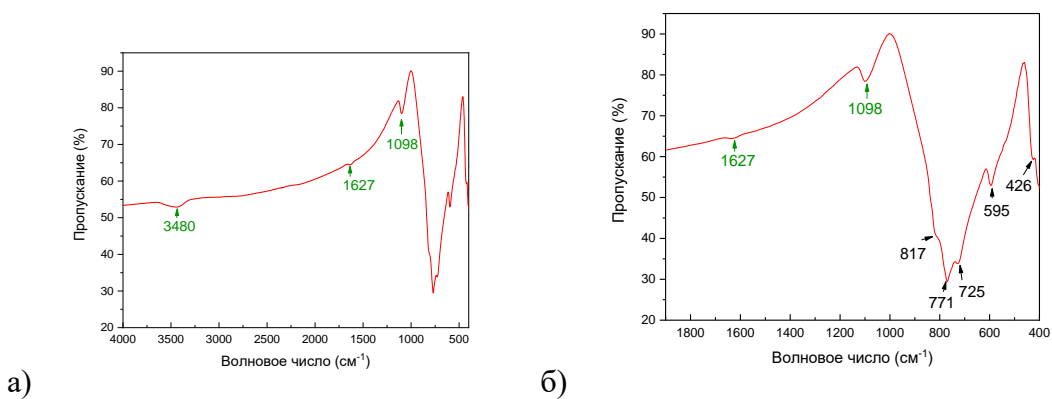


Рис. 77. ИК спектр Cs₂ScH(IO₃)₆ в диапазоне 4000–400 см⁻¹ (а) и 1900–400 см⁻¹.

Результаты термического анализа $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$ (рис. 78) свидетельствуют об устойчивости этого соединения вплоть до температуры 425°C , после чего начинается сложный процесс разложения иодата, заканчивающийся при температуре порядка 925°C .

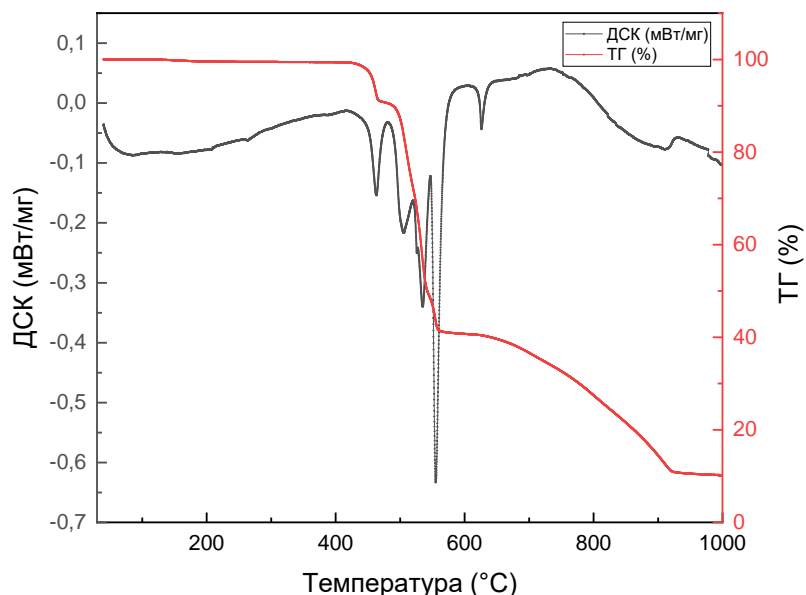


Рис. 78. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$.

Как родственной синтезированной нами фазе может трактоваться описанный недавно в исследуемой системе иодат сложного состава $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 21.4044 \text{ \AA}$, $b = 10.8674 \text{ \AA}$, $c = 17.5707 \text{ \AA}$, $\beta = 108.335^\circ$) [167], осаждающийся в гидротермальном процессе из высококонцентрированных растворов. При этом имеется общность его структурных элементов с только что рассмотренными. Три атома скандия в $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (рис. 79a) координированы октаэдрически со средними расстояниями $\text{Sc}-\text{O}$ 2.079, 2.091, 2.087 \AA , соответственно. В основе структуры лежит фундаментальный блок $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ (рис. 79б), сформированный октаэдром ScO_6 и шестью группами IO_3 через обобщение кислородных вершин этих полиэдров. Однако топологически эти блоки не эквивалентны. К тому же помимо групп IO_3 , входящих в блоки, имеются две группы, которые не участвуют в строительстве этих блоков и занимают изолированные позиции.

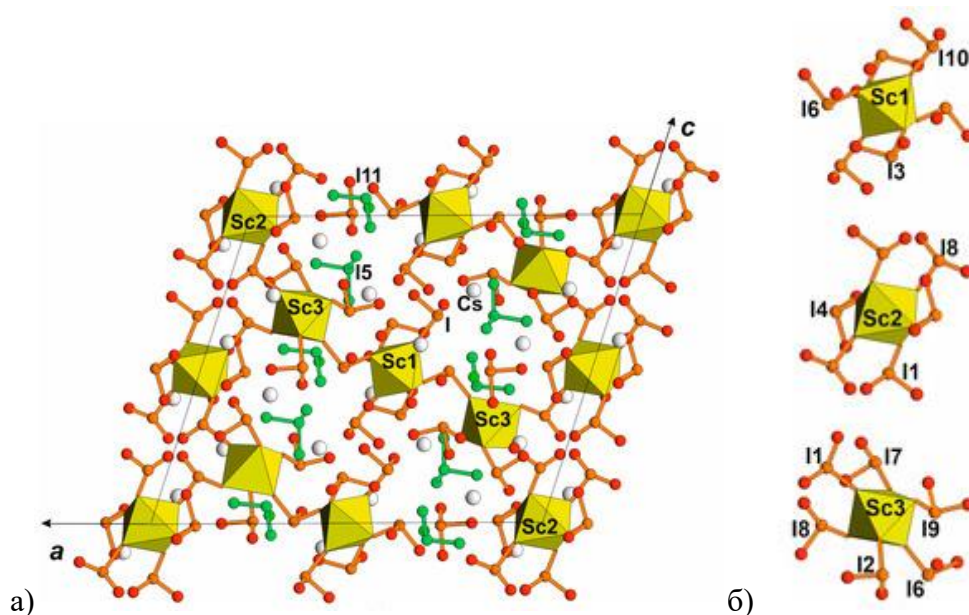


Рис. 79. Кристаллическая структура $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (а); строительные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$ (б) [167].

3.3.2. Поиск иодатов Rb-Sc

Обнаружение нами $\text{Cs}_2\text{ScH}(\text{IO}_3)_6$ с учетом существования $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ [166], $\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ [145], $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ [145] давало основание провести поиск рубидий-скандиевого аналога. В ходе его реализации мы тестировали гидротермальный синтез, проведенный по схемам, использованном в литературе для получения различных сложных иодатов с участием ЦМ, но образование искомого соединения наблюдали при использовании «нестандартной» шихты следующего состава: 1 ммоль RbIO_3 , 1 ммоль I_2O_5 , 1 ммоль ScF_3 , перемешанных в 3 мл дистиллированной воды.

По результатам РСА новая фаза $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ кристаллизуется в триклинной сингонии. Основные межатомные расстояния в синтезированном соединении приведены в табл. 38.

Таблица 38. Основные межатомные расстояния и валентные усилия (ВУ) связей в $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

| Связь | Длина, Å | ВУ, в. ед | СВУ, в.ед. | Связь | Длина, Å | ВУ, в. ед | СВУ, в.ед. |
|-------------|----------|--------------|---------------|---------|----------|--------------|---------------|
| Sc1 – O2 x2 | 2.078(5) | 1.08 | | I1 – O5 | 1.790(6) | 1.78 | |
| Sc1 – O3 x2 | 2.082(5) | 1.07 | | I1 – O4 | 1.809(6) | 1.69 | |
| Sc1 – O1 x2 | 2.085(6) | 1.06 | 3.20 | I1 – O3 | 1.816(5) | 1.66 | 5.13 |
| Rb1 – O5 | 2.944(6) | 0.16 | | I2 – O9 | 1.793(6) | 1.76 | |
| Rb1 – O2 | 2.956(6) | 0.15 | | I2 – O7 | 1.807(6) | 1.70 | |
| Rb1 – O8 | 2.966(6) | 0.15 | | I2 – O1 | 1.815(6) | 1.66 | 5.12 |
| Rb1 – O3 | 3.003(5) | 0.14 | | I3 – O8 | 1.798(6) | 1.74 | |
| Rb1 – O9 | 3.020(6) | 0.13 | | I3 – O2 | 1.819(6) | 1.64 | |
| Rb1 – O1 | 3.032(6) | 0.13 | | I3 – O6 | 1.848(6) | 1.52 | 4.90 |
| Rb1 – O4 | 3.043(6) | 0.12 | 0.97 | | | | |
| Rb1 – O7 | 3.087(6) | 0.11 | | | | | |
| Rb1 – O6 | 3.114(6) | 0.10 | | | | | |
| Rb1 – O5 | 3.573(6) | 0.03 | | | | | |
| Rb1 – O9 | 3.639(6) | 0.02 | | | | | |

Однако вытекающая из данных РСА химическая формула нового иодата $\text{Rb}_2\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ не отвечает требованию электронейтральности соединения. Проблема решается введением в состав фазы атома водорода $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$. На картах разностного синтеза Фурье не выявлен пик, который мог бы соответствовать атому водорода.

Все три атома иода окружены тремя атомами кислорода, расположенными на расстояниях 1.790(6) – 1.848(6) Å. Анализируя представленные в табл. 38 межатомные расстояния, можно заметить, что связь I(3)-O(6) немного длиннее остальных связей I-O. Более того, расстояние O(6)-O(6)' (1-х, 1-у, 2-з), равное 2.675(12) Å, является самым коротким в диапазоне O-O расстояний. Линия, соединяющая ближайшие атомы O(6)-O(6)', проходит через позицию 1e с координатами 1/2, 1/2, 1 пространственной группы *P*-1. Атом водорода, скорее всего, может располагаться вблизи этого положения, образуя водородную связь O(6)...H...O(6)'.

Атом скандия координирован октаэдрически кислородными атомами из шести групп IO_3 с образованием фундаментальной строительной единицы $\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (рис. 80а). Сумма валентных усилий составляет в этом случае 3.2 в. ед. Эти 0D группировки в структуре не связываются между собой (рис. 80б), а объединяются полиэдрами рубидия (рис. 80в).

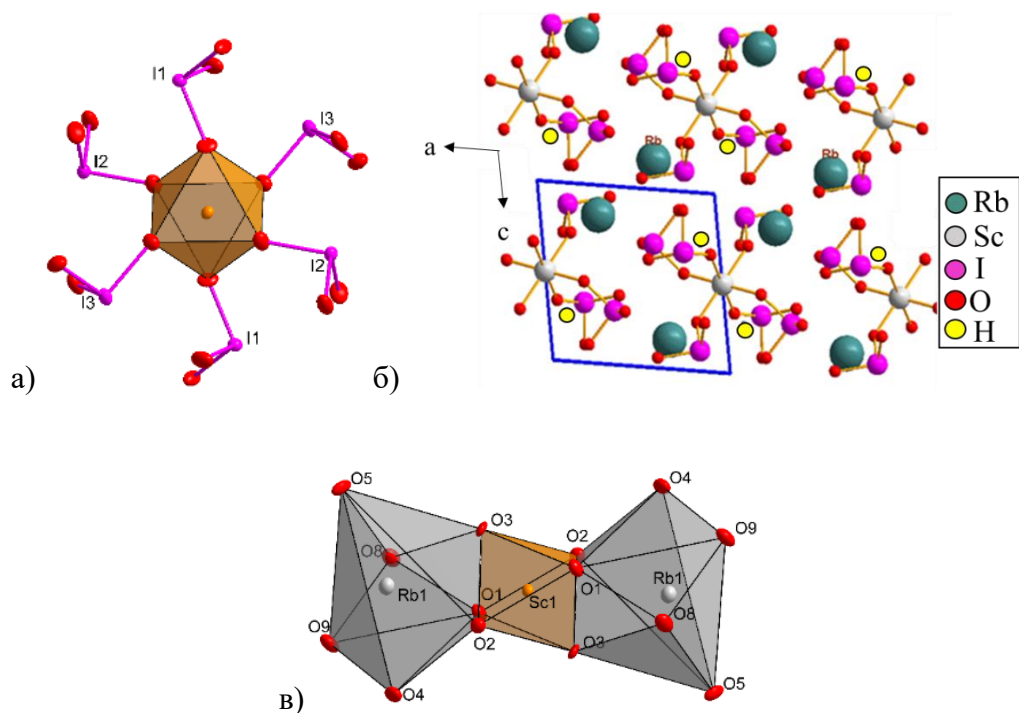


Рис. 80. Координационное окружение скандия (а), группировки $\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, разделенные атомами Rb (б), и группировка $\text{Sc}(\text{Rb}_2\text{O}_{14})$ (в) в кристаллической структуре $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

Атомы рубидия демонстрируют искаженные координационные 7-вершинники RbO_7 . Эти семь кислородных атомов, расположенные на расстояниях $2.944(6) - 3.043(6) \text{ \AA}$, обеспечивают сумму валентных усилий равную 0.97.

Октаэдры скандия обобщают свои O(1)-O(2)-O(3) грани с двумя полиэдрами рубидия, формируя трехчленные ансамбли, которые связываются между собой иодатными группами в трехмерный каркас с дополнительным соединением водородными связями $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ между группировками $\text{I}(3)\text{O}_3$. Кристаллическая структура нового соединения $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ представлена на рис. 81.

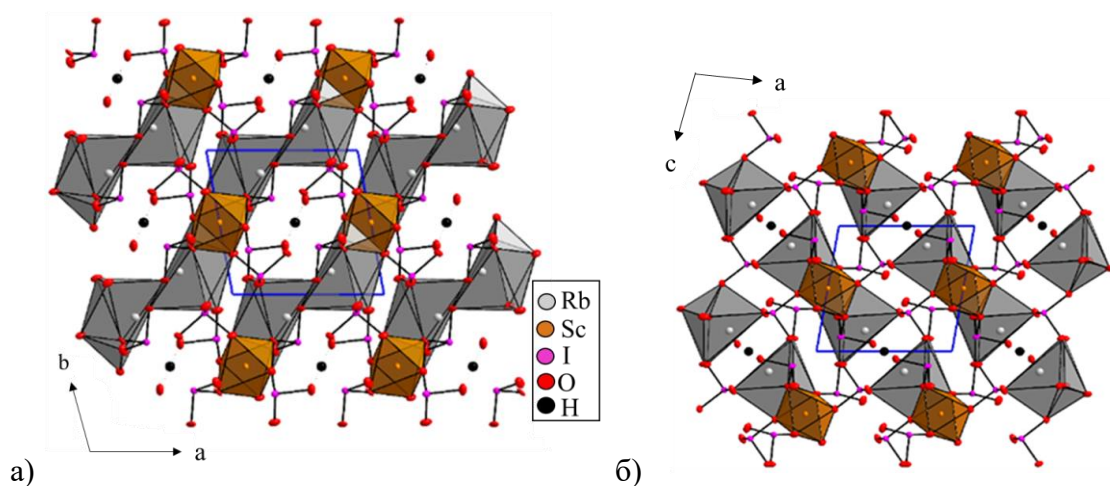


Рис. 81. Проекция кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ на плоскости $0\ 0\ 1$ (а) и $0\ 1\ 0$ (б).

ИК спектр поликристаллического $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, зарегистрированный в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, представлен на рис. 82а. Полосы в интервале $800\text{--}436\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями I–O в IO_3 , а полосы при 3455 , 1628 , 1138 , 1120 см^{-1} – с колебаниями Н–О.

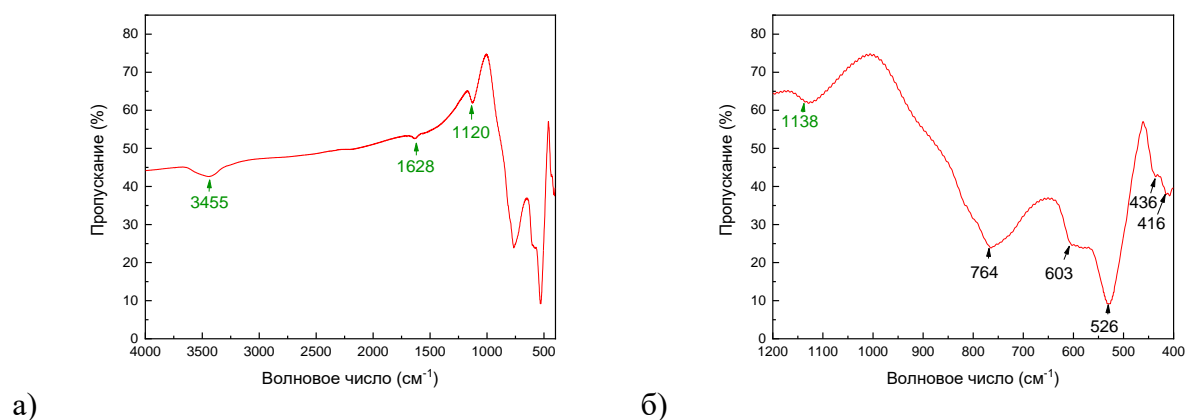


Рис. 82. ИК спектр $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (а) и $1200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (б).

Новое соединение устойчиво более, чем до 430°C (рис. 83). Далее оно претерпевает распад, о чем свидетельствует эндо эффект при 450°C , а последующие термоэффекты (рис. 83) говорят о сложности процесса разложения.

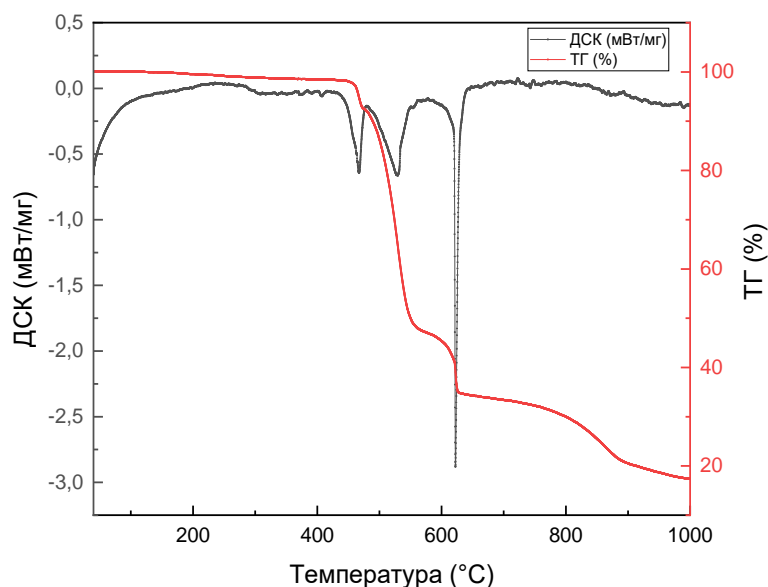


Рис. 83. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

Найденное нами рубидиевое соединение во многом похоже на описанный выше $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$, но не изоструктурно с ним. Это связано с тем, что цезиевая структура – сверхструктура по отношению к рубидиевой, с удвоенным параметром c , что подтверждается сопоставлением атомных координат.

Результаты данного раздела вкупе с имеющимися в литературе сведениями наводят на мысль о существовании подсемейства кислых двухкатионных иодатов общего состава $\text{A}_2\text{HM}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$, $\text{M} = \text{In, Sc}$) (табл. 39). Их особенность заключается в том, что один из трех щелочных катионов известного типа иодатов $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{K, Rb}$; $\text{M} = \text{In, Sc}$) замещается протоном, который в триклинных структурах (табл. 39) предполагается локализованным в центрах инверсии [150].

Таблица 39. Кристаллографические параметры иодатов типа $\text{A}_2\text{HM}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$, $\text{M} = \text{In, Sc}$).

| Соединение | Пр. гр. | Параметры элементарной ячейки | | | | Лит-ра |
|--|---------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---------------|
| | | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\alpha^\circ; \beta^\circ; \gamma^\circ$ | |
| $\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ | $P-1$ | 7.753(3) | 7.776(3) | 7.776(3) | 96.790(15); 98.096(14); 98.948(14) | [145] |
| $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ | $P-1$ | 7.873(5) | 7.918(5) | 7.938(5) | 96.877(11); 98.695(6); 98.091(7) | [145] |
| $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ | $R-3$ | 11.8999 | 11.8999 | 11.6513 | 90, 90, 120 | [166] |
| $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ | $P-1$ | 7.7390(5) | 7.7362(5) | 7.7634(6) | 97.197(5); 98.193(5); 98.787(5) | данная работа |
| $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ | $P-1$ | 7.8530(16) | 7.8884(16) | 15.805(3) | 97.07(3); 98.12(3); 98.71(3) | данная работа |

Среди фаз, приведенных в табл. 39, пока что только $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ представлен разными модификациями, синтезированными в обоих случаях гидротермальном методом [145, 166]. Дело, по-видимому, в температуре гидротермального процесса: триклинная форма осадилась при проведении реакции взаимодействия компонентов при 200°C [145], а тригональная – при 280°C [166]. Пространственная группа $R\bar{3}$ характерна для другого родственного семейства иодатов с общей формулой $\text{A}_2\text{M}^{\text{IV}}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Ti, Sn, Pt}$) [33, 128, 132, 134]. Формирование политипных форм, по всей видимости, является типичной характеристикой анализируемого семейства фаз.

Основной вклад в величину сигнала ГВГ в рассматриваемой группе фаз вносят полярные группы IO_3 , которые в данных структурах являются составной частью фундаментальной строительной единицы $\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, сформированной октаэдром ScO_6 и шестью иодатными группами, обобщающими с ним свои кислородные вершины.

С учетом схожих с изучаемыми индий содержащих фаз (табл. 39) можно заметить, что для структур с участием ЩМ с большим ионным радиусом характерна 0D структурная фундаментальная единица, а для малых ЩМ предпочтительна 1D форма. Это связано с типом координации этих катионов: если для начальных ЩМ (Li, Na) типично псевдо-октаэдрическое окружение, то в наших фазах ($\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$), а также в $\text{M}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$ [145, 166]) ЩМ 7- 9-координированы.

Таким образом, крупные катионы (K, Rb, Cs) образуют иодаты общего состава $\text{M}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, в которых один катион ЩМ может быть заменен протоном. В основе их структур лежат изолированные блоки $\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$. Эта корреляция хорошо согласуется с зависимостью, наблюдаемой в семействе фаз $\text{A}_2\text{M}^{(\text{IV})}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$; $\text{M}^{(\text{IV})} = \text{Ti, Ge, Sn}$) [33, 128, 143, 191], в котором у представителей с катионом A с ионным радиусом меньше 102 пм (Li, K) реализуется НЦС гексагональная ($P6_3$) структура, а у фаз с большим A (K, Rb, Cs) – ЦС тригональная ($R\bar{3}$).

Авторы [143] в этой связи предлагают более общую схему приведенной зависимости (рис. 84) для двухкатионных иодатов, в которую наши данные из разделов 3.1, 3.3 закономерно вписываются.

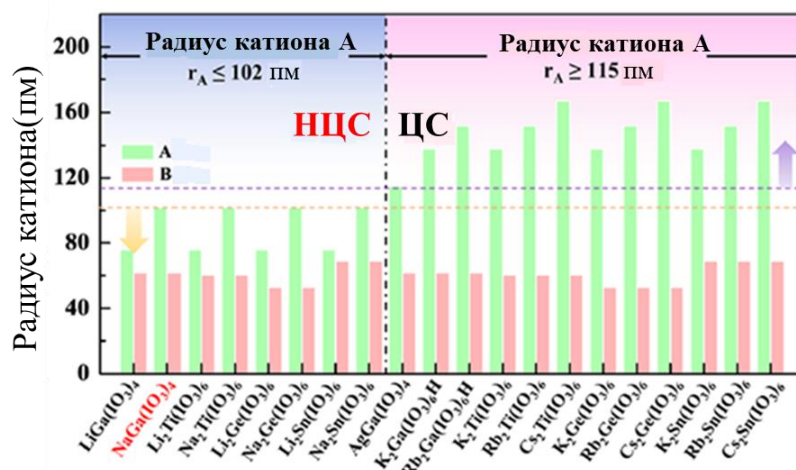


Рис. 84. Влияние размера радиуса катиона А на симметрию иодатов $\text{A}_x\text{B}_y(\text{IO}_3)_z$ [143].

3.4. Поисковый синтез иодатов, иодат-фторидов $\text{Ce}(\text{IV})$

С позиций поиска иодатов и иодат-фторидов ЩМ-РЗЭ безусловный интерес представляют соединения церия. Структуры этих фаз обладают разнообразной координационной геометрией (с координационными числами от 6 до 12), регулируя которую возможно способствовать образованию сильно искаженных полиэдров и, тем самым, вероятно, благоприятствовать усилению НЛО параметров. Например, как мы отмечали в обзоре литературы, катион Ce^{4+} в $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ формирует полиэдр CeO_8 , в то время как катион Ce^{3+} в $\text{Ce}_2\text{I}_6\text{O}_{18}$ имеет полиэдр CeO_9 . (Интенсивность сигнала ГВГ в первом случае составляет $0.9 \times \text{KDP}$ и $9 \times \text{KDP}$ – во втором). Замена IO_3^- в иодате церия анионами сильно электроотрицательного фтора расширяет набор возможных цериевых полиэдров, воздействует на ширину запрещенной зоны кристалла и интенсивность генерируемого им сигнала.

Составы использованной нами исходной шихты приведены в таблицах 26 и 27 (раздел 2.2.5). В ее рамках варьировали соотношение оксидной, иодатной, фторидной составляющей, их состав, вводили минерализаторы с целью изменения pH среды.

С целью выявления общности и особенностей гидротермального синтеза в иодат-фторидных и иодатных системах ЩМ с оксидами других 4-х валентных металлов, мы осуществили также тестовые эксперименты с ZrO_2 и HfO_2 (табл. 29, раздел 2.2.6). Методика проведения процесса в этих случаях ничем не отличалась от только что описанной.

Конечные продукты осуществленных нами гидротермальных синтезов представляли собой, как правило, неоднородные смеси. Однако осаждение во многих случаях монокристаллов, наличие доминирующих компонентов в смесях позволяют

сделать предварительные заключения о тенденциях в кристаллизации, наблюдающихся в тестируемых системах.

Прежде всего обращает на себя внимание крайняя чувствительность состава продуктов гидротермального синтеза как к соотношению оксидной и галогенидной составляющей исходной шихты, так и к «внутреннему» соотношению компонентов в рамках этих составляющих. Добавление H_2SO_4 усиливало тенденцию к выделению в смеси в качестве основного компонента «чисто» иодатные фазы. Уменьшение фторсодержащего компонента приводит к образованию иодата ЩМ и иодата РЗЭ. Использование карбоната ЩМ способствует получению известного [117] иодат-фторида $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$. Существенно, что по оригинальной методике [117] эта фаза выкристаллизовывалась лишь при введении в шихту небольшого количества минерализатора PbO .

Судя по РФА усредненных проб перетертых образцов и результатов элементного анализа монокристаллов, финальные смеси представляли собой совокупность иодатов цезия, оксидов и оксофторидов церия.

По данным РФА конечных продуктов, в наших «параллельных» опытах с оксидами циркония и гафния из шихты состава, приведенного в таблице 29 (раздел 2.2.6) в обозначенных выше условиях, осадились известные фториды, иодаты, иодат-фториды: $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$, Na_2HfF_6 (приложение 14), $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, K_3ZrF_7 , RbHf_2F_9 , RbIO_3 (приложение 15), CsIO_3 , $\text{HfF}_2(\text{IO}_3)_2$, KNHF_5 . Среди них наибольший интерес представляло последнее соединение, поскольку до нашей работы ничего не было известно об его структуре. Нам удалось отобрать кристалл этой фазы, пригодный для РСА, на основании которого мы решили его структуру, которую мы привели в приложении 16.

$\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Расстояния I – O варьируют от 1.776(14) до 1.855(14) со средними значениями 1.821, 1.822 и 1.816 для анионов IIO_3^- , I2O_3^- и I3O_3^- , соответственно. Концевые связи I – O (1.776(13)–1.800(12) Å) короче длин мостиковых связей (1.813(6)–1.826(5) Å) (таблица 40). Кроме того, имеются короткие контакты I1 – O7 и I2 – O5 (2.409(15) и 2.521(12) Å), что позволяет рассматривать координацию атомов I1 и I2 как искаженную тетраэдрическую (рис. 85). Иодат-ионы, образованные I1 и I2 соединены вершинами и образуют цепочки, вытянутые вдоль направлений [110] и [-110] (рис. 85а). Таким образом, в структуре $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ присутствуют два различных аниона IO_3^- : изолированные $[\text{I3O}_3]$ группы и цепочки $[\text{I1I2O}_6]$. Атом церия координируется восемью атомами кислорода в искаженном тетрагонально-антипризматическом окружении (рис. 85б), при этом расстояния Ce – O варьируют в диапазоне 2.208(13) - 2.463(14) Å (таблица 40). Полиэдр Ce соединяется через

ребра и вершины с группировками IO_3 , в результате чего образуется анионный 0D-фрагмент $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_6]$ (рис. 85б). Эти фрагменты далее соединяются между собой с формированием слоев, параллельных плоскости ac (рис. 85а). Атомы Cs расположены в пустотах слоев и имеют координационное число двенадцать. Длины связей Cs-O варьируют от 3.177(13) до 3.717(13) Å со средним значением 3.50 Å. Полиэдры CsO_{12} соединены между собой двумя гранями и образуют слои, параллельные плоскости ac , как показано на рис. 85в. Эти слои сшивают структуру в трехмерный каркас (рис. 86). Расчеты валентных усилий связей [63, 189] дают значения 0.83 для ионов Cs^+ , 4.992–5.260 для иода и 3.430 для ионов Ce (таблица 40), что подтверждает соответствие их ожидаемому валентному состоянию согласно приведенной химической формуле.

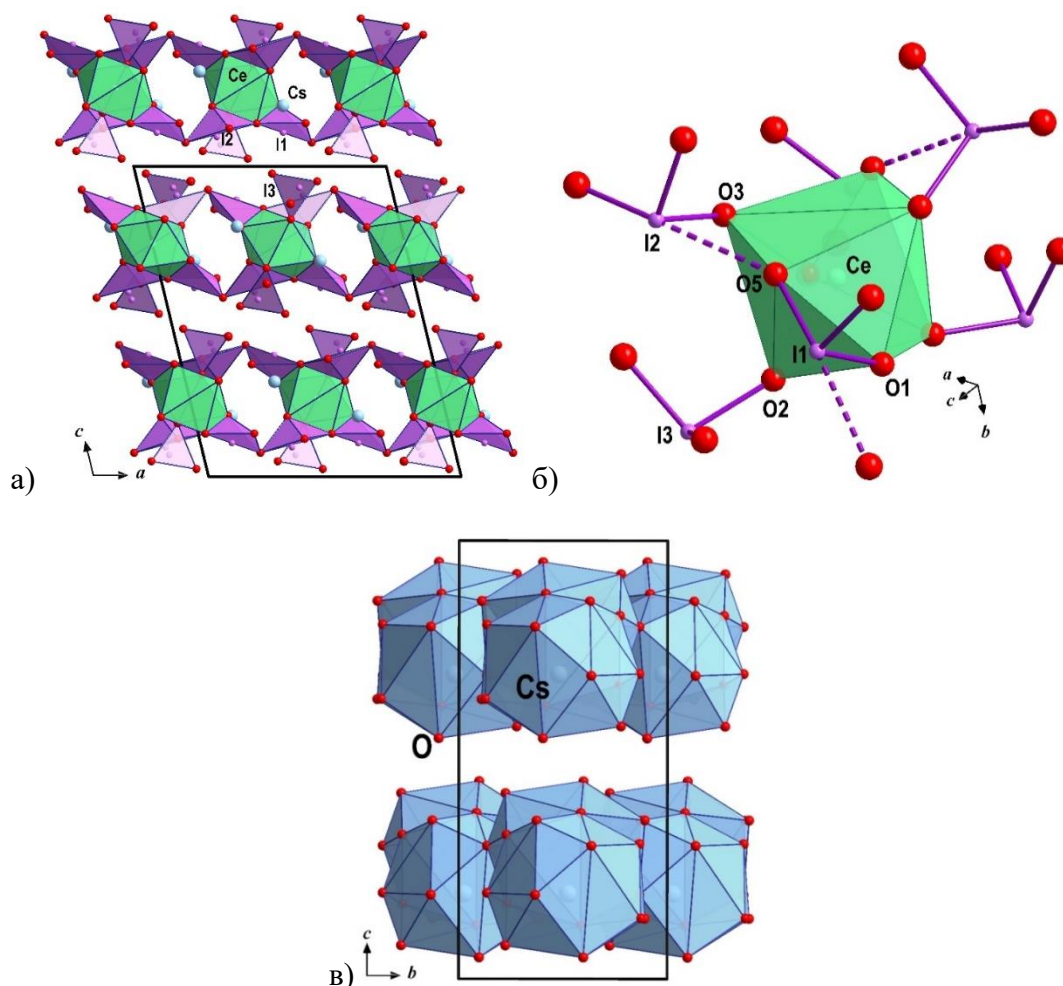


Рис. 85. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$: а) слои из фрагментов $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$; (б) 0D фрагмент $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$; (в) слои полиэдров CsO_{12} в структуре $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

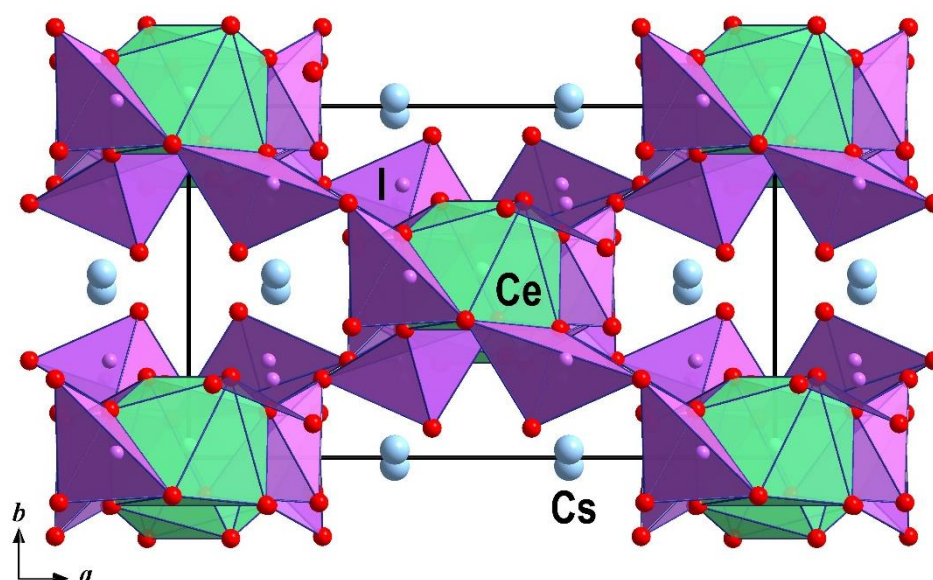


Рис. 86. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

Таблица 40. Основные межатомные расстояния и валентные усилия связей в структуре $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

| Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед. | СВУ, в.ед. | Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед. | СВУ, в.ед. |
|------------|------------|--------------|---------------|---------|------------|--------------|---------------|
| I1 – O8 | 1.7818(19) | 1.818 | | Cs – O1 | 3.1707(18) | 0.130 | |
| I1 – O1 | 1.8250(18) | 1.618 | | Cs – O8 | 3.2740(20) | 0.099 | |
| I1 – O5 | 1.8635(17) | 1.458 | 4.89 | Cs – O4 | 3.2800(20) | 0.097 | |
| I2 – O7 | 1.8221(18) | 1.631 | | Cs – O8 | 3.3030(20) | 0.091 | |
| I2 – O3 | 1.8386(18) | 1.559 | | Cs – O1 | 3.3406(19) | 0.082 | |
| I2 – O4 | 1.7860(20) | 1.798 | | Cs – O3 | 3.3741(19) | 0.075 | |
| I2 – O7 | 1.8221(18) | 0.323 | 4.99 | Cs – O3 | 3.4920(20) | 0.054 | |
| I3 – O6 | 1.8020(20) | 1.722 | | Cs – O5 | 3.5124(19) | 0.052 | |
| I3 – O9 | 1.8080(20) | 1.694 | | Cs – O7 | 3.5570(20) | 0.046 | |
| I3 – O2 | 1.8337(19) | 1.580 | | Cs – O4 | 3.6100(30) | 0.040 | |
| I3 – O5 | 2.5203(17) | 0.247 | 5.00 | Cs – O9 | 3.6310(20) | 0.038 | |
| Ce – O2 x2 | 2.2325(19) | 1.151 | | Cs – O2 | 3.7070(20) | 0.031 | 0.84 |
| Ce – O3 x2 | 2.3369(18) | 0.868 | | | | | |
| Ce – O5 | 2.3769(18) | 0.389 | | | | | |
| Ce – O5 | 2.3770(18) | 0.389 | | | | | |
| Ce – O1 x2 | 2.4657(18) | 0.613 | 3.41 | | | | |

ИК-спектр $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ представлен на рис. 87, на котором колебательные полосы в диапазоне $818\text{--}545\text{ см}^{-1}$ могут быть соотнесены с симметричными (ν_1) и антисимметричными колебаниями связей I–O иодатных групп, а полоса при 422 см^{-1} – с симметричными деформационными колебаниями групп IO_3 .

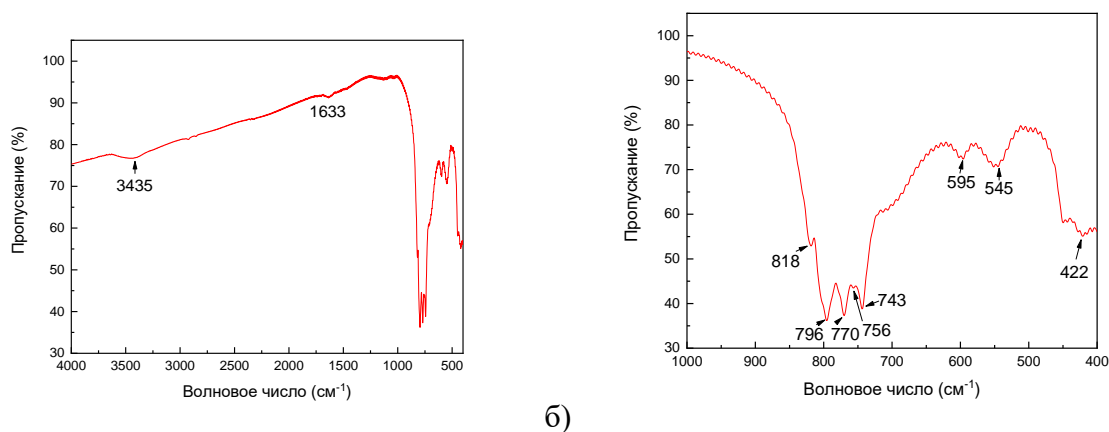


Рис. 87. ИК-спектр $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (а) и $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (б).

Помимо новой фазы $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ из числа иодатов церия-ЩМ известны $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113] и $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149]. Одним из основных структурных элементов в этих кристаллах выступает восьмивершинник CeO_8 , который составляет основу построения и первичного соединения $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$, но по-разному искаженных. В первой из упомянутых фаз [113] (пр. гр. $C2/c$), полиэдры CeO_8 (длины связей $\text{Ce} - \text{O}$ от $2.270(8)\text{ Å}$ до $2.385(8)\text{ Å}$), объединяя свои вершины с 8 иодатными группами, формируют 0D структурные единицы $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$, в промежутках между которыми расположены катионы калия, соединяющие между собой единицы $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ (рис. 88). Иодатные анионы, которые не вовлечены в конструкции $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$, соединяются с катионами калия, укрепляя тем самым каркас.

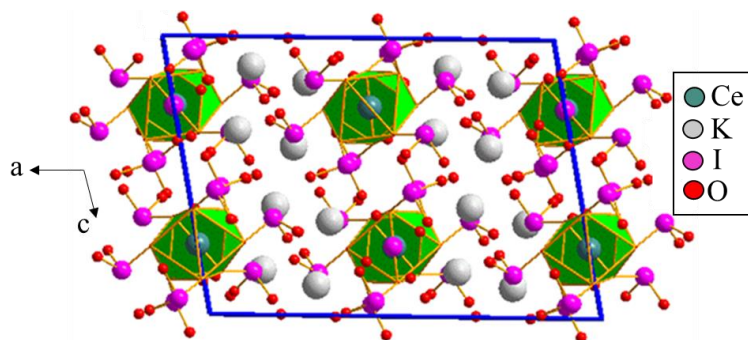


Рис. 88. Структурные единицы $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]$ и катионы K в структуре $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ [113];

$\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ кристаллизуется в ЦС структуре (пр. гр. $P-1$). Полиэдры CeO_8 (длины связей от $2.277(5)$ до $2.375(5)\text{ Å}$) здесь попарно образуют с принадлежащими им анионами IO_3^- группировки $\text{Ce}_2\text{I}_{10}\text{O}_{32}$ (рис. 89), заряд которых компенсируют катионы рубидия.

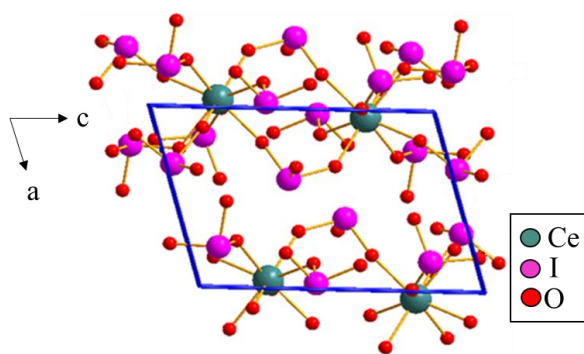


Рис. 89. Группировки $[\text{Ce}_2\text{I}_{10}\text{O}_{32}]$ в структуре $\text{RbCeI}_5\text{O}_{15}$ [149].

Обнаруженный нами новый иодат $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ отличается от только что рассмотренных на данный момент соотношением числа атомов церия и иодатных групп, а именно $\text{Ce}:(\text{IO}_3) = 1:6$.

Фаза $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ термически устойчива (рис. 90) до температуры 414°C , выше которой начинается ее разложение. Процесс этот сложный, характеризуется наличием на кривой ДСК нескольких термических эффектов.

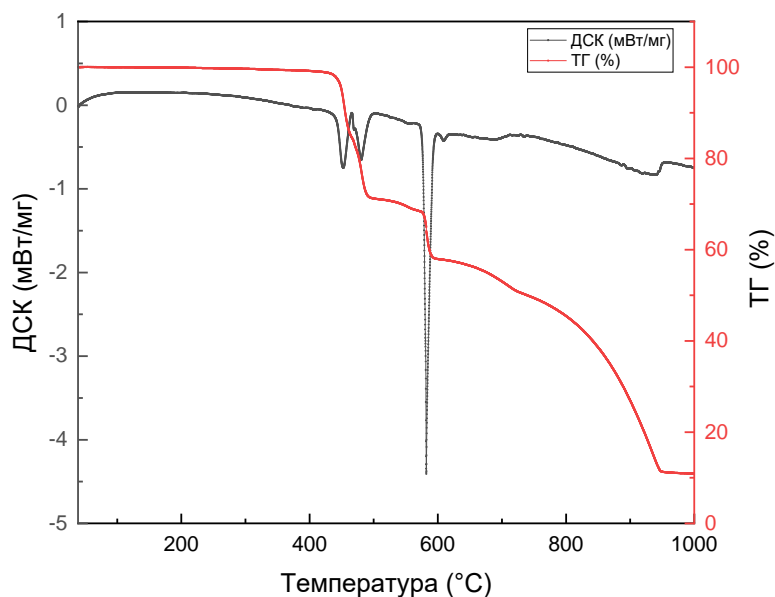


Рис. 90. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

3.4.1. Новый иодат-фторид $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$

Фаза $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $\text{Cmc}2_1$. Атом церия в качестве ближайших соседей имеет 7 атомов кислорода (на расстояниях $2.249(10) - 2.589(12) \text{ \AA}$) и один атом фтора ($2.189(11) \text{ \AA}$). Валентные усилия

церия (рассчитанные по [63, 190]) в таком случае имеют величину 3.6 (таблица 41), наиболее близкую к 4. Такое значение СВУ характерно для церия (3.68) и в литературе – $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ [114]. Искривленные координационные восьмивершинники CeO_7F (рис. 91а) непосредственно между собой в структуре не связаны. Один атом рубидия $\text{Rb}(1)$ в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ имеет только кислородное окружение, а другой $\text{Rb}(2)$ – смешанное (рис. 91б, в).

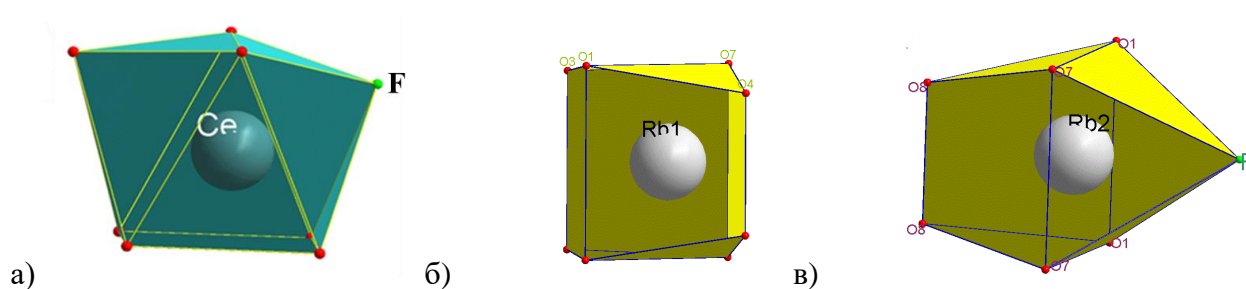


Рис. 91. Координационные полиэдры (а) CeO_7F , (б) $\text{Rb}(1)\text{O}_7$, (в) $\text{Rb}(2)\text{O}_6\text{F}$ в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

Как следует из таблицы 41, в обоих случаях координационными полиэдрами являются семивершинники $\text{Rb}(1)\text{O}_7$ и $\text{Rb}(2)\text{O}_6\text{F}$ (рис 91б, в). Через общие кислородные ребра, указанные два полиэдра поочередно состыковываются между собой, формируя вдоль оси c бесконечные цепи (рис. 92).

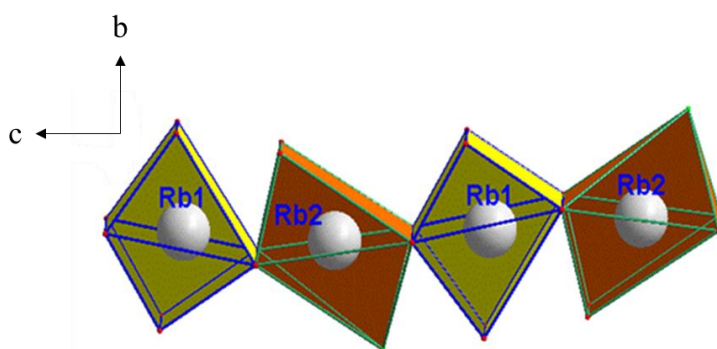


Рис. 92. Цепи из рубидиевых полиэдров в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

Таблица 41. Основные межатомные расстояния и валентные усилия связей в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

| Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед. | СВУ, в.ед. | Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед. | СВУ, в.ед. |
|--------------|------------|--------------|---------------|------------|--------------|--------------|---------------|
| Ce1 – F1 | 2.189(11) | 0.59 | | Rb2 – O8 | 3.101(9) x2 | 0.10 | 0.98 |
| Ce1 – O2 x2 | 2.249(10) | 0.55 | | Rb2 – O6 | 3.267(10) x2 | 0.07 | |
| Ce1 – O6 x2 | 2.336(9) | 0.43 | | Rb2 – O2 | 3.406(11) | 0.05 | |
| Ce1 – O8 x2 | 2.355(9) | 0.41 | | I1 – O3 | 1.773(9) | 1.86 | |
| Ce1 – O5 | 2.589(12) | 0.22 | 3.61 | I1 – O2 | 1.804(10) | 1.71 | |
| Rb1 – O1 x2 | 2.84(3) | 0.21 | | I1 – O1' | 1.99(2) | 1.04 | |
| Rb1 – O7 x2 | 2.849(9) | 0.21 | | I1 – O1' | 2.41(2) | 0.33 | 4.78 |
| Rb1 – O1' x2 | 2.94(3) | 0.16 | | I2 – O4 x2 | 1.819(10) | 1.64 | |
| Rb1 – O3 x2 | 2.987(10) | 0.14 | 1.06 | I2 – O5 | 1.842(12) | 1.55 | 5.18 |
| Rb1 – O4 x2 | 2.996(10) | 0.14 | 1.34 | I3 – O7 | 1.796(8) | 1.75 | |
| Rb1 – I2 | 3.838(2) | | | I3 – O8 | 1.818(9) | 1.65 | |
| Rb1 – I1 | 3.9447(19) | | | I3 – O6 | 1.843(9) | 1.54 | 4.94 |
| Rb2 – O1 x2 | 2.88(3) | | | O1 – O1' | 0.61(2) | | |
| Rb2 – O7 x2 | 2.923(9) | 0.389 | | | | | |
| Rb2 – O1' x2 | 2.93(3) | 0.389 | | | | | |
| Rb2 – F1 | 3.079(11) | 0.613 | | | | | |

Каждый полиэдр Rb(2) одной цепочки связывается с полиэдром CeO_7F через общее кислородное ребро, а полиэдр Rb(2) соседней цепочки состыковывается с тем же полиэдром CeO_7F , обобщая фторную вершину. Тем самым образуется слой, параллельный плоскости bc (рис. 93).

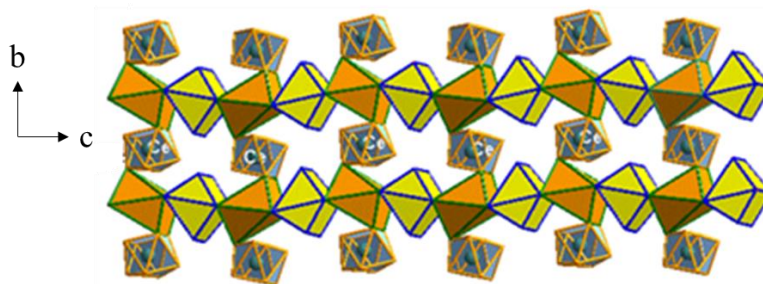


Рис. 93. Слой из полиэдров катионов металлов (полиэдры Rb1 – желтые, Rb2 –оранжевые) в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

Между слоями расположены атомы иода I1 и I3, каждый из которых координирован тремя атомами кислорода. Кислородные вершины полиэдров $\text{I}(1)\text{O}_3$ и $\text{I}(3)\text{O}_3$ принадлежат в то же время полиэдрам металлических катионов, лежащих в разных рядах, что преобразует структуру в трехмерную. Атомы I2 размещены внутри слоя в промежутках между полиэдрами Ce и Rb таким образом, что одна кислородная вершина IO_3 принадлежит семивершиннику CeO_7F , а две другие – $\text{Rb}(1)\text{O}_7$ или наоборот. Тем

самым слой получает как бы дополнительную «сшивку». В целом кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ выглядит так, как она изображена на рис. 94.

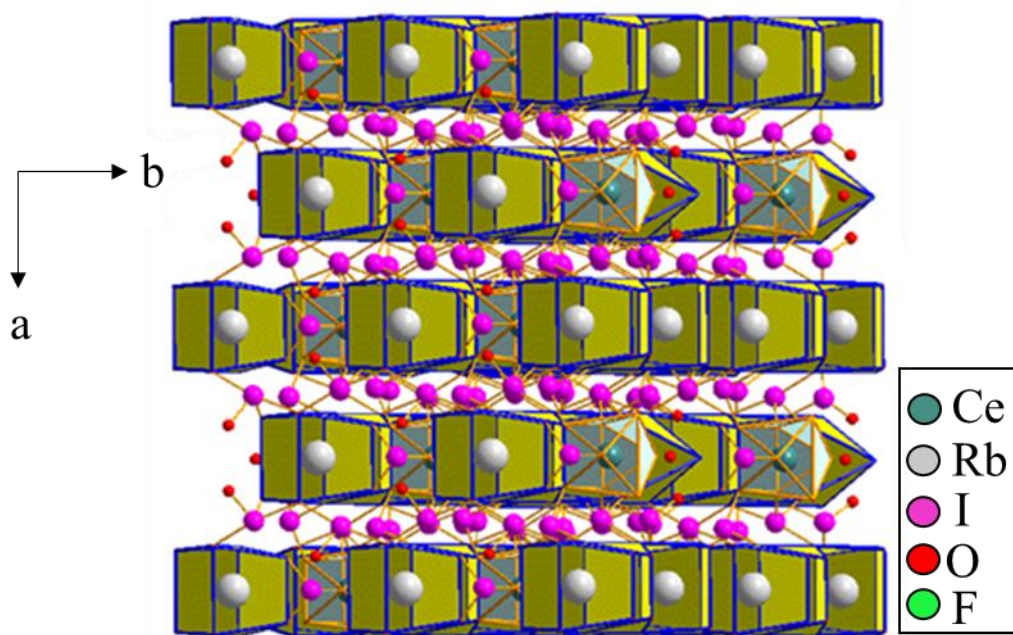


Рис. 94. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

ИК спектр $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ изображен на рис. 95а. Полосы поглощения между 843 и 690 см^{-1} связаны с характеристическими колебаниями $\text{I} - \text{O}$, а между $411 - 401 \text{ см}^{-1}$ – с колебаниями $\text{Ce} - \text{O/F}$ [61, 165]. Представленный ИК спектр свидетельствует об оптической прозрачности $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ в интервале $4000 - 1200 \text{ см}^{-1}$, за исключением полосы адсорбированной H_2O при 3082 см^{-1} .

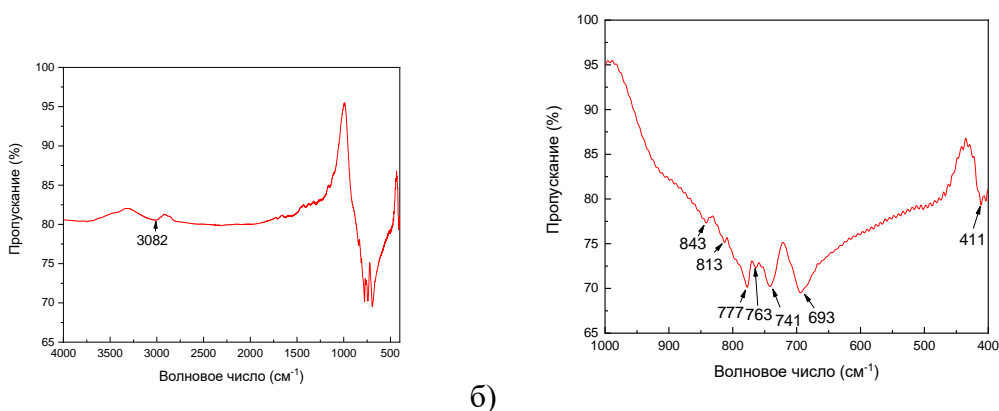


Рис. 95. ИК спектр $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ (а) и $1000 - 400 \text{ см}^{-1}$ (б).

Синтезированная нами фаза обладает нецентросимметричной кристаллической структурой, что делает генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) одним из важных свойств этого соединения. Зависимость интенсивности сигнала второй гармоники

(относительно кварцевого эталона) от размера частиц для порошков $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ и KH_2PO_4 приведены на рис. 96. Анализ рисунка показывает, что новый иодат-фторид демонстрирует более сильный сигнал генерации второй гармоники (ГВГ) по сравнению с эталонным диоксидом кремния (SiO_2).

Исходя из формулы [185] для оценки нелинейно-оптических характеристик поликристаллических образцов, мы рассчитали нелинейно-оптический коэффициент для нецентросимметричной фазы: $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ $\langle d_{\text{эфф}} \rangle = 1.23$ пм/В. Интенсивность сигнала, производимого фторированным иодатом, несколько меньше по сравнению с сигналом производных ряда $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\langle d_{\text{эфф}} \rangle = 2\text{--}2.5$ пм/В), но она существенно выше наблюдаемой в экспериментах с эталонным $\alpha\text{-SiO}_2$. Показательно, что анализируемый коэффициент для двухкатионных $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ должен быть, вероятно, выше, чем у «исходных» иодатов РЗЭ. Так, экспериментальная величина d_{33} для $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ составляет 138 пм/В, а для $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ – 5 пм/В [96], что может быть связано с большим числом иодатных групп в единице объема в первой фазе.

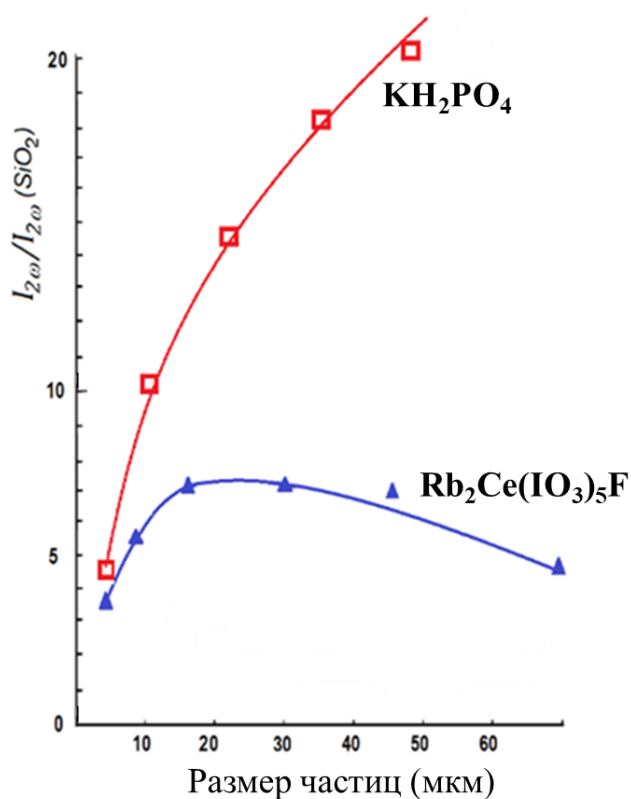


Рис. 96. Зависимость интенсивности сигнала второй оптической гармоники от размера частиц для порошков $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ и KH_2PO_4 .

Результаты термического анализа $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ (рис. 97) свидетельствуют о высокой термостабильности этой фазы: заметная потеря веса начинается при температуре

порядка 427°C, что сопоставимо с наблюдаемым в $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ и $\text{CaCe}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_3\text{F})\text{F}$ [114, 165].

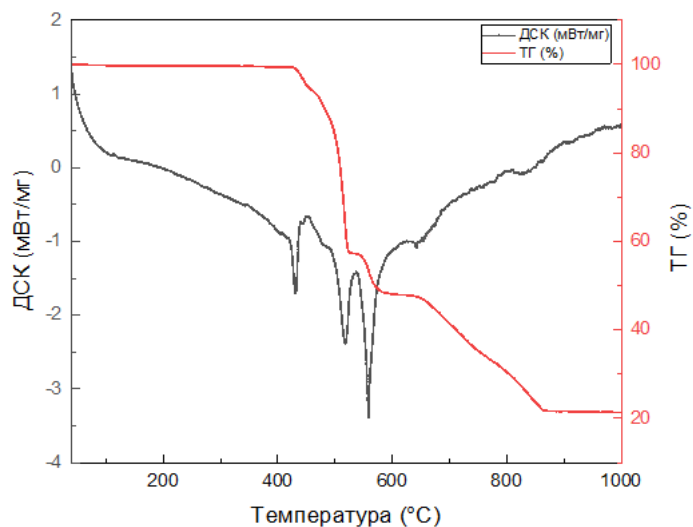


Рис. 97. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

Соединения, изоструктурные или изоформульные с синтезированным нами $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$, пока неизвестны. В химическом отношении как наиболее близкое к описанному может рассматриваться $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ [114]. Оно подверглось более глубокому фторированию, и его структура построена из иных единиц (восьмивершинника CeO_6F_2 , тетраэдра LiO_3F , двух типов группировок IO_3).

Еще один иодат-фторид $\text{CaCe}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_3\text{F})\text{F}$ [165] кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$ и отличается от только что рассмотренных фаз прежде всего наличием в нем наряду с анионами IO_3^- группировки IO_3F . Атомы церия по-прежнему формируют восьмивершинники CeO_6F_2 .

С другой стороны, близкой по строению к $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ может рассматриваться фаза $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ [117], где частичная замена IO_3 -групп на атомы фтора внесла существенные коррективы в структуру иодата, которая [117] принадлежит нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$.

Наш новый экспериментальный материал вкупе с имеющимся литературным дает нам основание выдвинуть гипотезу о существовании семейства фаз состава $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$; $x = 0-2$) (табл. 42). При этом в упомянутом иодате $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ (табл. 42) основная структурная единица – одиночная нульмерная конфигурация, построенная обобщением вершин полиэдра CeO_8 и иодатных групп, которая имеет место и в $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ [61].

Первый представитель семейства фаз $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($\text{A} = \text{ЩМ}$) (на примере $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$, табл. 42) может толковаться как фаза 2:1 в системе $\text{AlO}_3\text{-Ce}(\text{IO}_3)_4$.

Таблица 42. Кристаллографические данные соединений типа $A_2Ce(IO_3)_{6-x}F_x$ ($x = 0-2$; $A =$ ЩМ).

| Фаза | Пр. гр. | Параметры элементарной ячейки | | | | Источник |
|---------------------|----------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| | | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | β° | |
| $Cs_2Ce(IO_3)_6$ | $C2/c$ | 14.0652(3) | 8.1890(2) | 17.7221(4) | 103.601(2) | данная работа |
| $Rb_2Ce(IO_3)_5F$ | $Cmc2_1$ | 11.1518(6) | 8.1187(4) | 17.1581(1) | 90 | данная работа |
| $Li_2Ce(IO_3)_4F_2$ | $C2/c$ | 12.5663(6) | 5.5853(3) | 17.1623(8) | 95.953(4) | [114] |

Одна из иодатных групп в $Ce(IO_3)_4$ может быть заменена на фторид ион $Ce(IO_3)_3F$ [161], что вносит существенные коррективы в координационное окружение атома церия. Теперь кристаллографически независимы два атома Ce , оба из которых имеют смешаноанионное окружение: $Ce(1)O_7F_2$ и $Ce(2)O_6F_2$. Фаза $Ce(IO_3)_3F$ может выступать в качестве одного из компонентов системы $AlO_3-Ce(IO_3)_3F$, в которой формируется соединение состава 2:1 (табл. 42).

Структура $Rb_2Ce(IO_3)_5F$ составлена из других единиц: CeO_7F , $Rb(1)O_8$, $Rb(2)O_6F$, трех групп IO_3 .

Замена еще одной иодатной группы в $Ce(IO_3)_4$ фторид ионом сохраняет общее координационное число церия равное 9, доведя его стехиометрию до $[CeO_6F_3]$ [61, 117]. Этот иодат-фторид $Ce(IO_3)_2F_2$ подобно рассмотренным выше случаям также способен в партнерстве с AlO_3 (на примере $Li_2Ce(IO_3)_4F_2$) «сконструировать» фазу $2AlO_3$.

Составы фаз заявляемого семейства, таким образом, могут рассматриваться как продукты взаимодействия иодата щелочного металла и иодата $Ce(IV)$, в котором иодатные группы последовательно замещаются ионами фтора. Пока нельзя сделать какой-либо вывод о влиянии размера щелочного металла на результаты фазообразования в рассматриваемых системах, но уже очевидно, что характер структуры в анализируемых кристаллах определяется способом размещения в них иодатных анионов. Как следует из рис. 98, только в случае $Rb_2Ce(IO_3)_5F$ (рис. 98б) иодатные группы размещены так, что возникает сигнал ГВГ.

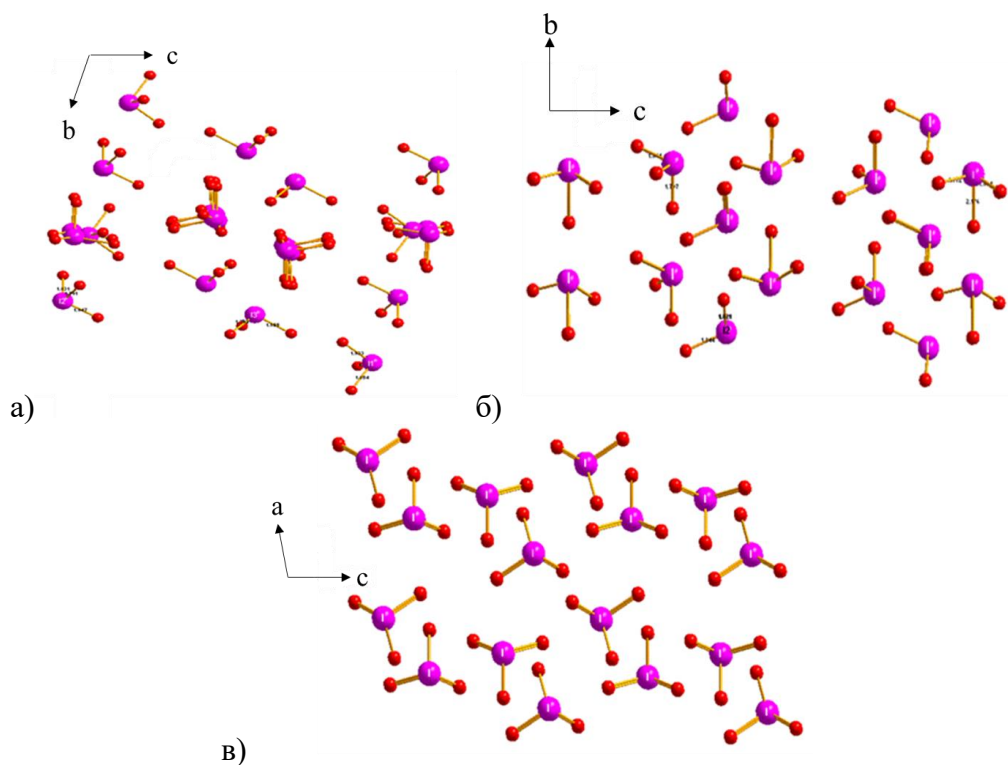


Рис. 98. Конфигурация размещения иодатных ионов в (а) $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$, (б) $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$, (в) $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ [114].

3.5. Синтез иодатов с флюсом

Наши эксперименты по фторированию наших иодатов методами испарения растворителя и метатезиса не привели к получению иодат-фторидов, поэтому для их синтеза предложили тестировать новый нестандартный метод, синтез с флюсом – NH_4NO_3 . Для этих целей проводили синтезы, указанные в таблице 30 (раздел 2.2.7), в ходе которых в опыте № 1 удалось отобрать монокристаллы для РСА.

В полученной фазе атомы самария координируются восемью атомами кислорода, расположенными от центрального катиона на расстоянии от 2.339(6) до 2.605(6) (табл. 43) по мотиву искаженной квадратной антипризмы (рис. 99). При такой координации катиона сумма валентных усилий (рассчитанных по [189, 190]) составляет 3.04 (таблица 43). Атомы кислорода поставляются иодатными группами IO_3 и молекулами HIO_3 .

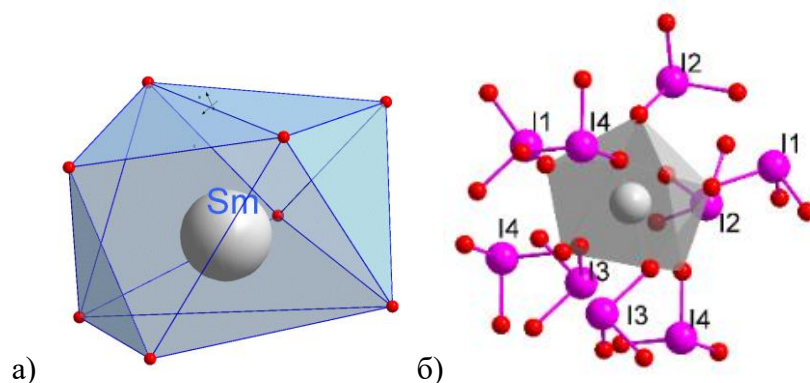


Рис. 99. а) Координационный полиэдр самария в структуре $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$; б) Полиэдр SmO_8 и связанные с ним иодатные группы.

Таблица 43. Межатомные расстояния и валентные усилия в структуре $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$.

| Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед | СВУ, в.ед. | Связь | Длина, Å | ВУ, в.ед | СВУ, в.ед. |
|-----------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|------------|
| Sm1 – O21 | 2.339(6) | 0.51 | | I1 – O12 | 1.809(7) | 1.69 | |
| Sm1 – O12 | 2.358(7) | 0.48 | | I1 – O11 | 1.798(6) | 1.74 | |
| Sm1 – O23 | 2.402(6) | 0.43 | | I1 – O13 | 1.824(6) | 1.62 | 5.05 |
| Sm1 – O43 | 2.414(6) | 0.41 | | I2 – O23 | 1.803(6) | 1.72 | |
| Sm1 – O42 | 2.420(6) | 0.41 | | I2 – O22 | 1.815(7) | 1.66 | |
| Sm1 – O13 | 2.544(7) | 0.29 | | I2 – O21 | 1.832(6) | 1.59 | 4.97 |
| Sm1 – O41 | 2.591(6) | 0.28 | | I3 – O33 | 1.792(6) | 1.77 | |
| Sm1 – O33 | 2.593(7) | 0.26 | 3.07 | I3 – O31 | 1.809(6) | 1.69 | |
| Sm1 – O31 | 2.605(6) | 0.25 | 3.31 | I3 – O32 | 1.899(6) | 1.32 | 4.78 |
| | | | | I4 – O43 | 1.781(6) | 1.82 | |
| | | | | I4 – O41 | 1.794(6) | 1.76 | |
| | | | | I4 – O42 | 1.836(7) | 1.57 | 5.15 |

Валентные усилия для всех атомов иода близко к 5 (табл. 43). Атомы водорода не удалось локализовать на основе разностных синтезов Фурье, и суждение об их нахождении можно сделать лишь на основании рассмотрения величин межатомных расстояний. Большинство атомов кислорода отстоит от атома иода на расстояниях 1.792(6) – 1.832(6) Å (табл. 43), и только один из них (O32) расположен на большем расстоянии (длина связи I3 – O32 составляет 1.899(6) Å), что, по-видимому, связано с протонированием этого атома кислорода.

Принимая во внимание участие в процессе синтеза фторидного компонента, можно было ожидать возможности частичного фторирования конечного иодата. Для оценки степени реализации такой возможности нами были исследованы спектры ЯКР ^{127}I в наших образцах.

Пиковая частота ЯКР перехода $^{127}\text{I } \nu_2 (\pm 3/2 \approx \pm 5/2)$ чистого $\alpha\text{-HIO}_3$ составляет 325,92 МГц (рис. 100), что хорошо согласуется с литературными данными: 325,95 МГц для ν_2 при 299 К [192] и 330,84 МГц для ν_2 при 77 К [193].

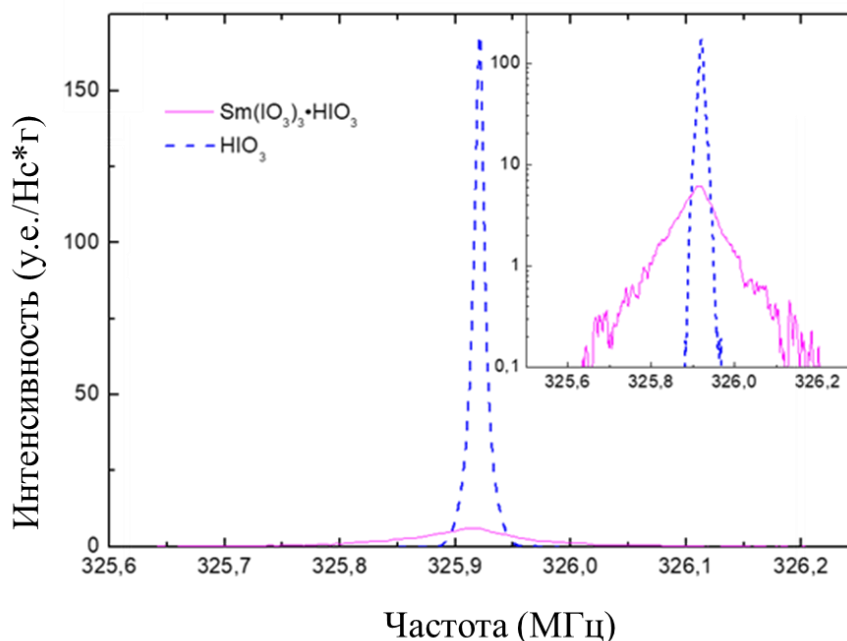


Рис. 100. Спектры ЯКР перехода $\nu_2 (\pm 3/2 \cdot \pm 5/2)$ ^{127}I для эталонного $\alpha\text{-HIO}_3$ и $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ при 300К. Интенсивность эхо-сигнала нормализована к числу накоплений (Hc) и массе образца. На вставке: те же спектры на полулогарифмическом графике.

Неожиданно в исследованном образце $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ мы наблюдали линию ЯКР ^{127}I с центром почти на той же частоте, хотя и значительно более расширенную. Несмотря на низкую интенсивность пика, его интегральная интенсивность всего в 3-4 раза меньше, чем у образца $\alpha\text{-HIO}_3$, в зависимости от исходного определения. Таким образом, мы можем отнести наблюдаемую линию к основной фазе соединения $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, а не к возможной примесной фазе, которая, согласно рентгеновским данным, составляет максимум 3-5%. Многократное уменьшение сигнала по сравнению с $\alpha\text{-HIO}_3$, в свою очередь, может указывать на то, что наблюдаемая линия соответствует только молекуле HIO_3 в структуре $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, а не другим атомам йода. Тогда совпадение их резонансных частот, вероятно, является результатом почти невозмущенного локального распределения плотности заряда вблизи места расположения йода в молекуле HIO_3 по сравнению с йодной кислотой, вызванного возможной взаимной компенсацией различных вкладов в возмущение EFG (градиент электрического поля), в то время как значительное уширение может быть объяснено некоторой статистикой кристаллической структуры.

Последнее, по-видимому, связано с атомами водорода, точное положение которых невозможно определить с помощью дифракции рентгеновских лучей. В частности, переменная длина связи Н – О и угол Н – О – I могут изменять распределение электронной плотности в атоме кислорода и, следовательно, влиять на градиент электрического поля в месте расположения иода.

В рассматриваемой структуре $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ полиэдры SmO_8 непосредственно между собой не состыковываются, но связываются в трехмерный каркас мостиковыми группировками IO_3 (рис. 101).

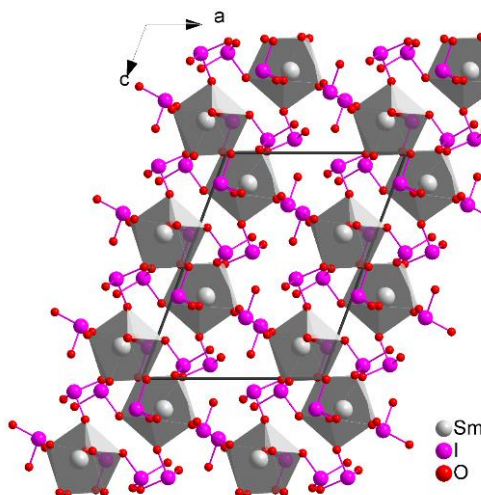


Рис. 101. Кристаллическая структура $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ (сплошной линией прочерчены контуры элементарной ячейки).

ИК спектр поликристаллического $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ изображен на рис. 102а. Полосы при волновых числах 3678, 2976, 2828, $1507-1049 \text{ см}^{-1}$ соответствуют гидроксильным группам [194-196], а полосы между 418 и 833 см^{-1} - валентным колебаниям групп IO_3 [194-196].

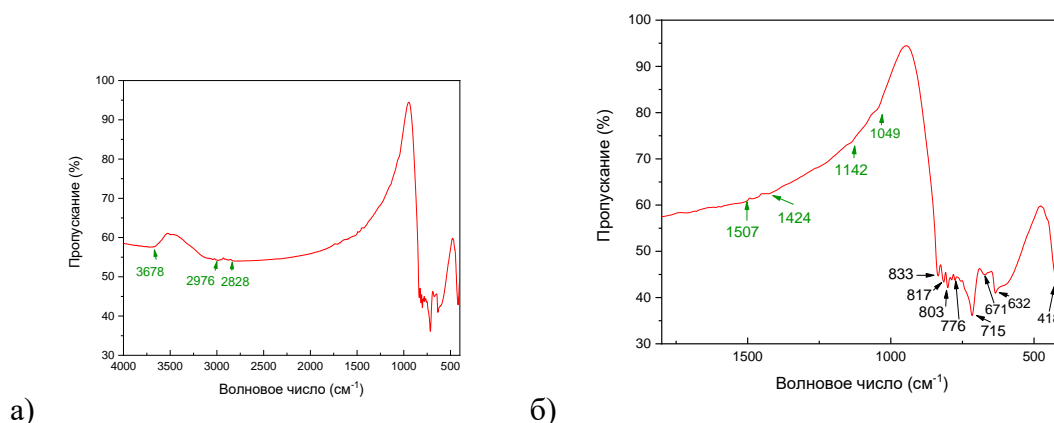


Рис. 102. ИК спектр пропускания поликристаллического $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (а) и $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (б).

Для оценки термической устойчивости иодата $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ мы осуществили термический анализ перетертых конгломератов, результаты которого приведены на рис. 103. Образцы при их нагревании сохраняли постоянство веса вплоть до температуры 300°C .

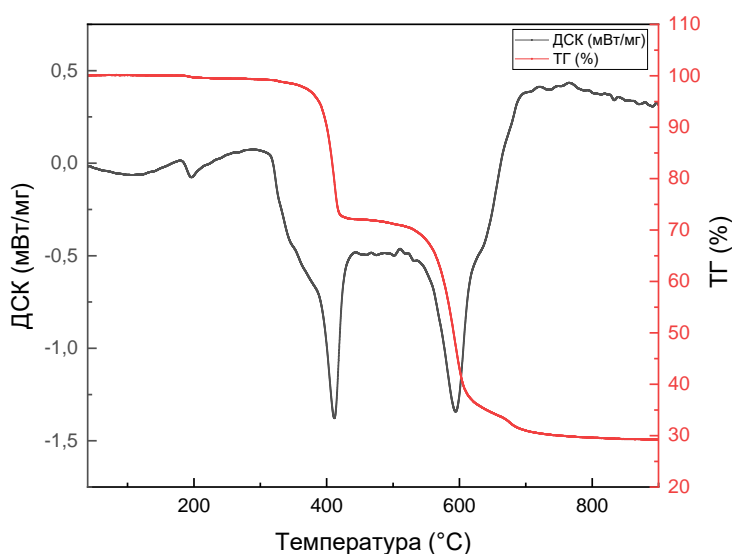


Рис. 103. ТГ (красная) и ДСК (черная) кривые для $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$.

Использование нами нетрадиционного синтетического метода получения иодатов с использованием флюса позволило получить монокристалл и структурно описать кислый иодат самария $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, завершив тем самым характеризацию иодатов такого типа, присущих легким лантаноидам (La, Pr, Nd, Sm). Все они принадлежат ЦС структуре $P2_1/c$, в основе которой деформированные квадратные антипризмы LnO_8 , подобно тому, как это

имело место в натрийсодержащих фазах. Но в кристаллах, «свободных» от ЦМ, они представлены только одним видом, и структура соединений в целом в таком случае является ансамблем одиночных лантаноидных полиэдров, связанных в каркас иодатными мостиками.

4. Заключение

В итоге проведенной синтетической работы найдено, структурно и физико-химически охарактеризовано 6 новых иодатных производных ЩМ-РЗЭ, впервые выращены монокристаллы и уточнена структура $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$. Полученные данные, в совокупности с имеющимися литературными сведениями, позволили заключить, что изоструктурные соединения $\text{ALn}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{ЩМ}$) структурного типа $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ с $\text{Ln} = \text{La-Tb, Ho-Lu}$, формируются только при $A = \text{Na}$. Обнаружено, что крупные ЩМ катионы (Rb, Cs) образуют иодаты общего состава $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($M = \text{Sc}$), в которых один катион ЩМ может быть заменен протоном. Показано, что в иодатных группах во всех случаях атом иода координируется тремя ближайшими атомами кислорода со средней длиной 1.8 \AA , и тремя слабыми взаимодействиями, в которых расстояние $\text{I} \dots \text{O}$ находится в диапазоне от 2.45 до 3 \AA . Структуры представленных выше групп фаз различаются прежде всего типом координации РЗ и ЩМ катиона и способом координации катионов металла иодатными анионами. Установлено, что в основе структур (пр. гр. Cc) $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ лежат искаженные квадратные антипризмы LnO_8 ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$), соединенные иодатными группами в димеры, формирующими слои, параллельные плоскости (100) , в каналах которых размещены катионы натрия, а структура иодатов $\text{A}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Rb, Cs}$), принадлежащая к пространственной группе $P-1$, построена из октаэдров ScO_6 , связанных с двумя полиэдрами AO_7 ($A = \text{Rb, Cs}$), с образованием трехчленных группировок, объединяемых иодатными группами в каркас. Различие в соотношениях параметров элементарных ячеек рубидиевого и цезиевого кристаллов толкуется как склонность рассматриваемых соединений к формированию политипных форм. На основе анализа межатомных расстояний в этих кристаллах сделано предположение о возможной локализации протона вблизи позиции $1/2, 1/2, 0$. Хотя имеющейся на данный момент фактический материал по рассматриваемым семействам пока находится в начальной стадии, можно сделать предварительное заключение о том, что тип структуры двухкатионных иодатов с участием ЩМ и РЗЭ (III) в первую очередь определяется размером ЩМ.

Результаты нашего поискового синтеза сложных иодатов церия выявили существование соединений состава $\text{A}_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{ЩМ}$), где впервые $M = \text{РЗЭ}$ (IV), продемонстрировали возможность частичной замены в их составах иодатных групп ионами фтора, что дает основание с учетом имеющейся в литературе информации объединить эти фазы в семейство $\text{A}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($A = \text{ЩМ}$; $x = 0-2$).

Использование нами нетрадиционного синтетического метода получения иодатов из раствора в расплаве позволило впервые получить монокристалл и структурно описать кислый иодат самария $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$, принадлежащий к ЦС пространственной группе $P2_1/c$. Основу его структуры составляют одиночные деформированные квадратные антипризмы LnO_8 , связанные в каркас иодатными мостиками.

Тестирование полученных изоструктурных двухкатионных иодатов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ методом ГВГ показало, что хотя величины их коэффициентов эффективной нелинейности $d_{\text{эфф}}$ достаточно близки, но они варьируются в зависимости от состава фаз при движении вдоль лантаноидного ряда. Это обусловлено, во-первых, различием адсорбционной способности катионов РЗЭ, а во-вторых, уменьшением объема элементарных ячеек, вызванного лантаноидным сжатием. Интенсивность сигнала второй гармоники, генерируемого новыми ацентричными фазами, существенно выше, чем генерируемая кварцевым эталоном, и для производных ряда $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ $d_{\text{эфф}}$ составили 2–2.5 пм/В, а для $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ $d_{\text{эфф}} = 1.23$ пм/В.

Полученные результаты составляют исходную базу экспериментальных данных для выявления взаимосвязи между составом, структурой и функциональными характеристиками иодатов ЦМ-РЗЭ, позволяющую установить структурные изменения соединений этого семейства при варьировании их катионного состава. Как ближайшее развитие обсуждаемого исследования может рассматриваться разработка методик синтеза фторированных производных такого типа фаз с более широким набором задействованных в них РЗЭ, установление корреляции между природой катионов и характером расположения иодатных групп в кристалле, являющейся основой направленного синтеза новых перспективных НЛО материалов.

5. Результаты и выводы

1. В условиях гидротермального процесса в системах $\text{H}_5\text{IO}_6 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Tb, Ho-Lu}$) при использовании в качестве минерализатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образуются монокристаллы изоструктурных соединений общего состава $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$, принадлежащие к структурному типу $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ и построенные слоями искаженных квадратных антипризм NaO_8 и полиэдров LnO_8 , соединенных группами IO_3 . Соединения $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$ получены впервые. Объем элементарных ячеек этих соединений монотонно изменяется вдоль ряда РЗЭ, в соответствии с ходом лантаноидного сжатия. Все кристаллы $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ генерируют сигнал второй оптической гармоники заметной интенсивности ($d_{\text{эфф}}$ составляет от 0.68 до 0.95 пм/В), величина которой определяется природой РЗЭ и объёмом элементарной ячейки.
2. Крупные ЩМ (Rb, Cs) из гидротермальных подкисленных растворов формируют кристаллы состава $\text{A}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$). $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ осаждается при охлаждении от 230°C растворов карбоната цезия, оксида скандия и H_5IO_6 , а кристаллы изостехиометричного $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ вырастают в схожих температурных условиях из растворов эквимольной смеси RbIO_3 , I_2O_5 и ScF_3 . Оба соединения принадлежат к триклинной сингонии. Кристаллическая структура обеих фаз – каркас, построенный трехчленными группировками полиэдров скандия и ЩМ $\text{ScO}_6\text{-AO}_7\text{-ScO}_6$ ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$), связанных иодатными группами.
3. В гидротермальных иодат-фторидных системах с участием четырехвалентного церия и щелочных металлов происходит формирование соединений состава $\text{A}_2\text{M}(\text{IO}_3)_{6-x}\text{F}_x$ ($\text{A} = \text{ЩМ, } x = 0-2$), где $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ и $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$ получены впервые. В основе их структур лежит искаженная квадратная антипризма $\text{CeO}_{8-x}\text{F}_x$, а координационное число ЩМ меняется от 4 (Li) до 12 (Cs). Полиэдры церия с иодатными группами в указанных кристаллах создают слои, сшиваемые полиэдрами ЩМ и/или иодатными группами в трехмерный каркас. Система расположения иодатных групп в структуре $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ обеспечивает наличие сигнала ГВГ.
4. Взаимодействие иодноватой кислоты с фторидом самария в расплаве NH_4NO_3 в автоклаве приводит к образованию кислого иодата $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$. Структура построена из связанных между собой иодатными группами искаженных квадратных антипризм ScO_8 , атомы кислорода для которых поставляются анионами IO_3^- и молекулой HIO_3 .

6. Список литературы

1. Sun C.F., Yang B.P., Mao J.G. Structures and properties of functional metal iodates // *Science china chemistry*. 2011. V. 54. P. 911-922.
2. 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.
3. Gao D., Wu H, Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. Recent advances in F-containing iodate nonlinear optical materials // *Chin. J. Struct. Chem.* 2023. V. 42. 100014.
4. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики // М. Наука. 1989. 560 с.
5. Тарасов Л.В. Введение в квантовую оптику // М: Высшая школа. 1981. 304 с.
6. Беспрозванных В.Г., Первадчук В.П. Нелинейная оптика // Изд. Перм. гос. техн. ун-та. 2011. 200 с.
7. Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G. Generation of optical harmonics // *Phys. Rev. Lett.* 1961. V. 7. P.118.
8. Rimma B., Sergey V., Barbara A., Stanislav F. Borates—crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations // *Borates-Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials*. 2017. V. 7. P. 93.
9. Junhui D., Dajiang M., Yuandong W., Zheshuai L. A comprehensive survey on nonlinear optical phosphates: Role of multicoordinate groups // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. V. 431. P. 213692.
10. Klein R.S., Kugel G.E., Maillard A., Polgar K., Peter A. Absolute non-linear optical coefficients of LiNbO_3 for near stoichiometric crystal compositions // *Optical Materials*. 2003. V. 22. P. 171–174.
11. Xu Q.-T., Sun Z.-D., Chi Y., Xue H.-G., Guo S.-P. Monoclinic gallium selenide: an AgGaS_2 -type structure variant with balanced infrared nonlinear optical performance // *J. Mater. Chem.* 2019. V. 7. P. 11752-11756.
12. Petrov V., Ghotbi M., Kokabee O., Esteban-Martin A. et al. Femtosecond nonlinear frequency conversion based on BiB_3O_6 // *Ghotbi Laser & Photon. Rev.* 2010. V. 4(1). P. 53-98.
13. Xiong F., Hagerman M., Zhou H. Deposition of nonlinear optical films of potassium titanyl phosphate (KTiOPO_4) by pulsed excimer laser ablation // *J. Vacuum Science & Technology*. 1994. V. A12. P. 1446.
14. Eckardt R.C., Masuda H., Fan Y.X., Byer R.L. Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD^*P , BaB_2O_4 , LiIO_3 , MgO:LiNbO_3 , and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation // *IEEE J. Quantum Electronics*. 1990. V. 26(5). P. 922.

15. Schröder T., Boller K.-J., Fix A. & Wallenstein R. Spectral properties and numerical modelling of a critically phase-matched nanosecond LiB_3O_5 Optical Parametric Oscillator // *Appl. Phys. B*. V. 1994. V. 58. P. 425-438.
16. Mori I., Kuroda S., Nakajima T., Sasaki S. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 1818–1820.
17. Li H., Wang X. Study of optical absorption edge of KTiOPO_4 single crystals // *Ferroelectrics Lett.* 1994. V. 17. P. 91-96.
18. Yang X., Xu G., Li H., Zhu J., Wang X. Optical Absorption Edge of $\text{Mg}+\text{Zn}:\text{LiNbO}_3$ // *Cryst. Res. Technol.* 1996. V. 331. P. 521-527.
19. Wu B., Tang D., Ye N., Chen C. Linear and nonlinear optical properties of the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal // *Opt. Mater.* 1996. V. 5. P. 105–109.
20. Fang K., Chuan-Fu S., Bing-Ping Y., Jiang M. Structure-property relationships in non-linear optical crystals I: the UV-Vis region // *Struct. Bond.* 2012. V. 144. P. 43-104.
21. Guo S.-P., Chi Y., Guo G.-C. Recent achievements on middle and far-infrared second-order nonlinear optical materials // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 335. P. 44-57.
22. Taouti M.B., Suffren Y., Leynaud O., Benbortal D., Brenier A., Gautier-Luneau I. Structures, thermal behaviors, and luminescent properties of anhydrous lanthanum iodate polymorphs // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54(7). P. 3608–3618.
23. Chang H.-Y., Kim S.-H., Halasyamani P.S., Ok K.M. Alignment of lone pairs in a new polar material: Synthesis, characterization, and functional properties of $\text{Li}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131(7). P. 2426–2427.
24. Ravi Kumar S.M., Melikechi N., Selvakumar S., Sagayaraj P. Crystal growth and characterization of monometallic NLO single crystals of $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311(2). P. 337–341.
25. Sun C.-F., Hu C.-L., Xu X., Ling J.-B., Hu T., Kong F., Long X.-F., Mao J.-G. $\text{BaNbO}(\text{IO}_3)_5$: A new polar material with a very large SHG response // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131(27). P. 9486–9487.
26. Gautier-Luneau I., Suffren Y., Jamet H., Pilmé J. Reinterpretation of three crystal structures of alkali oxoiodate(V) – description of the $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$ anion and the infinite 2D $[\text{I}_3\text{O}_8^-]$ anion // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636(7). P. 1368–1379.
27. 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.

28. Sun C.-F., Hu C.-L., Xu X., Yang B.-P., Mao J.-G. Explorations of new second-order nonlinear optical materials in the potassium vanadyl iodate system // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. V. 133(14). P. 5561–5572.
29. Suffren Y., Gautier-Luneau I., Darie C., Goujon C., Legendre M., Leynaud O. First evidence of a phase transition in a high-pressure metal iodate: Structural and thermal studies of AgIO_3 polymorphs // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013(20). P. 3526–3532.
30. Bushiri M.J., Kochuthresia T.C., Vaidyan V.K., Gautier-Luneau I. Raman scattering structural studies of nonlinear optical $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \alpha\text{-In}$) and linear optical $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ // *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 2014. V. 23(03). P. 1450039.
31. Xu X., Hu C.-L., Li B.-X., Yang B.-P., Mao J.-G. $\alpha\text{-AgI}_3\text{O}_8$ and $\beta\text{-AgI}_3\text{O}_8$ with large SHG responses: Polymerization of IO_3 groups into the I_3O_8 polyiodate anion // *Chem. Mater.* 2014. V. 26(10). P. 3219–3230.
32. Jia Y., Chen Y., Guo Y., Guan X., Li C., Li B., Liu M., Zhang X. $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ and Cd): Two promising nonlinear optical crystals derived from a tunable structure model of $\alpha\text{-LiIO}_3$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58(48). P. 17194–17198.
33. Chang H.Y., Kim S.H., Ok K.M., Halasyamani P.S. Polar or nonpolar? A^+ cation polarity control in $\text{A}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6865–6873.
34. Liang A., Turnbull R., Errandonea D. A review on the advancements in the characterization of the high-pressure properties of iodates // *Progress in Materials Science.* 2023. V. 136. P. 101092.
35. Chen C., Wu Y., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series // *International Reviews in Physical Chemistry.* 1989. V. 8. P. 65-91.
36. Mass R., Guitel J.C. Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent AgIO_3 // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 32. P. 177.
37. Phanon D., Bentría B., Jeanneau E., Benbortal D., Mosset A., Gautier-Luneau I. Crystal structure of $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with MII: MgII , MnII , CoII , NiII and ZnII // *Zeitschrift Fur Krist.* 2006. V. 221. P. 635.
38. Mao F.F., Hu C.L., Chen J., Wu B.L., Mao J.G., $\text{HBa}_{2.5}(\text{IO}_3)_6(\text{I}_2\text{O}_5)$ and $\text{HBa}(\text{IO}_3)(\text{I}_4\text{O}_{11})$: Explorations of Second-Order Nonlinear Optical Materials in the Alkali-Earth Polyiodate System // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3982.
39. Phanon D., Gautier-Luneau I. Promising material for infrared nonlinear optics: NaI_3O_8 salt containing an octaoxotriiodate(V) anion formed from condensation of $[\text{IO}_3]^-$ ions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V.46. P. 8488-8491.

40. Ok K.M., Halasyamani P.S. The Lone-Pair Cation I^{5+} in a Hexagonal Tungsten Oxide-Like Framework: Synthesis, Structure, and Second-Harmonic Generating Properties of $Cs_2I_4O_{11}$ // *Angew. Chem.* 2004. V. 116. P. 5605.
41. Oyeka E.E., Winiarski M.J., Tran T.T. Study of integer spin $S = 1$ in the polar magnet β - $Ni(IO_3)_2$ // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 7210.
42. Sykora R.E., Assefa Z., Haire R.G., Albrecht-Schmitt T.E. // Hydrothermal synthesis, structure, Raman spectroscopy, and self-irradiation studies of $^{248}Cm(IO_3)_3$ // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 4413.
43. Ghose S., Wan C., Wittke O. The crystal structure of synthetic lautarite, $Ca(IO_3)_2$ // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1978. B34. P. 84.
44. Petříček V., Malý K., Kratochvíl B., Podlahová J., Loub J. Barium diiodate // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1980. B36. P. 2130.
45. Phanon D., Bentría B., Benbortal D., Mosset A., Gautier-Luneau I. New potential materials for infrared nonlinear optics. Preparation, characterisation and optical transparency of monometallic and bimetallic iodates // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 1466-1472.
46. Liminga R., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Pyroelectric α - $Cu(IO_3)_2$. Crystal structure of the transition metal iodates // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. P. 4388.
47. Kellersohn T., Alici E., Eßer D., Lutz H.D. $Pb(IO_3)_2$ I – Das erste Halogenat eines zweiwertigen Hauptgruppenmetalls mit Schichtenstruktur – Kristallstruktur, IR- und Ramanspektren // *Zeitschrift Für Krist.* 1993. V.203. P. 225-233.
48. Belokoneva E.L., Dimitrova O.V. New Triclinic Modification of Lead Iodate $Pb(IO_3)_2$: Synthesis and crystal Structure // *Crystallography Reports.* 2014. V. 59, P. 174-178.
49. Bentría B., Benbortal D., Bagieu-Beucher M., Mosset A., Zaccaro J. Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics. Part II: $Hg(IO_3)_2$ // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 359-365.
50. Jansen M. Zur Kristallstruktur von FeJ_3O_9 // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 1-6.
51. Yeon J., Kim S.H., Halasyamani P.S. New thallium iodates-Synthesis, characterization, and calculations of $Tl(IO_3)_3$ and $Tl_4(IO_3)_6$, $[Tl^+_3Tl^{3+}(IO_3)_6]$ // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 3269-3274.
52. 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. of Alloys and Compounds.* 2005. V. 398. P. 173–177.
53. Klotz S., Chervin J.C., Munsch P., Marchand G. L. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 075413.
54. Runde W., Bean A.C., Brodnax L.F., Scott B.L. Synthesis and Characterization of f -Element Iodate Architectures with Variable Dimensionality, α - and β - $Am(IO_3)_3$ // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45 (6). P. 2479–2482.

55. Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I. New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(\text{IO}_3)_3$ metallic iodates // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1123.
56. Bergman J.G., Wood J.S. Structure of thallium (I) iodate // Acta Cryst. 1987. C43. P. 1831-1832.
57. 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. P. 2615- 2620.
58. Larson A. C., Cromer D. T. The crystal structure of $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ // Acta Cryst. 1961. V. 14. P.128.
59. Azarova L.A., Vinogradov E.E, Mohailova E.M., Pakhomov V.I. About similarity of crystal structures of tetragonal beta-modification of LiIO_3 and $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1972. V. 206. P. 613-615.
60. Cromer D.T., Larson A.C. The crystal structure of $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ // Acta Cryst. 1956. V. 9. P. 1015-1018.
61. Wu T.H., Jiang X.X., Wu C., Sha H.Y., Wang Z.J., Lin Z.S., Huang Z.P., Long X.F., Humphrey M.G., Zhang C. From $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ to $\text{CeF}_2(\text{IO}_3)_2$: fluorinated homovalent substitution simultaneously enhances SHG response and bandgap for mid-infrared nonlinear optics // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 8987-8993.
62. Huang H., He Y., Guo Y., He R., Lin Z., Zhang Y. Hydrothermal synthesis, nonlinear optical property and photocatalytic activity of a non-centrosymmetric AgIO_3 photocatalyst under UV and visible light irradiation // Solid State Sci. 2015. V. 46. P. 37-42.
63. Bresse N.E, O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Cryst. 1991. V. B47. P. 192-197.
64. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. 1969. B25. P. 925.
65. Arend H., Remoissenet M., Staehlin W. Thermoanalytical study of the polymorphism in LiIO_3 // Mat. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 869-872.
66. Crettez J.-M., Coquet E., Pannetier J., Bouillot J. Neutron structure refinement of γ - and β -lithium iodate: Comparison between α , γ , and β phases // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. P. 133-147.
67. Rosenzweig A., Morosin B.A reinvestigation of the crystal structure of LiIO_3 // Acta Crystallographica. 1966. V. 20. P. 758-761.
68. De Boer J.L., Van Bolhuis F., Olthof-Hazekamp R.V. Re-investigation of the crystal structure of lithium iodate // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 841-843.

69. Choy M.M., Byer R.L. Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals // *Physical Review B*. 1975. V. 14(4). P. 1693-1706.
70. Liminga R., Svensson C., Albertsson J., Abrahams S. C. Gamma-lithium iodate structure at 515 K and the α -LiIO₃ to γ -LiIO₃, γ -LiIO₃ to β -LiIO₃ phase transitions // *Chern. Phys.* 1982. V. 77(7). P. 4222- 4226.
71. Unezawa T., Ninomiya Y., Tatuoka S. Crystal growth and dimorphism of lithium iodate LiIO₃ // *J. Appl. Cryst.* 1970. V. 3. P. 417.
72. Svensson C., Stahl K. The crystal structure of NaIO₃ at 293 K // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 7. P. 112-116.
73. Byrom P.G., Lucas B.W. Structure (neutron) of high-temperature phase I potassium iodate at 523 K // *Acta Cryst.* 1987. C43. P. 1649-1651.
74. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. New nonlinear optical potassium iodate K[IO₃] and borates K₃[B₆O₁₀] Br, KTa[B₄O₆(OH)₄](OH)₂·1.33 H₂O—Synthesis, structures and relation to the properties // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 95. P. 79–85.
75. Kasatani H., Aoyagi Sh., Kuroiwa Y., Yagi K., Katayama R., Terauchi H. Study of crystal structure at high temperature phase in KIO₃ crystal by synchrotron powder X-ray diffraction // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2003. B199. P. 49-53.
76. Crane G.R. The relation of physical properties to the symmetry of potassium iodate // *J. Appl. Cryst.* 1972. V.5. P. 360-365.
77. Lucas B.W. Structure (neutron) of room-temperature phase III potassium iodate, KIO₃ // *Acta Cryst.* 1984. C40. P. 1989-1992.
78. Калинин В.Р., Илюхин В.В., Белов Н.В. О кристаллической структуре триклинной модификации иодата калия// *ДАН СССР*. 1978. Т. 239. № 3. С. 590-593.
79. Ozerov R.P., Rannev N.V., Pakhomov V.I., Rez I.S., Zhganov G.S. The structure of KIO₃ at room temperature // *Kristallographija*. 1962. V. 7. P. 620.
80. Alcock N.W. The crystal structure of α -rubidium iodate // *Acta Cryst.* 1972. B28. P. 2783-2788.
81. Wu Q., Liu H., Jiang F., Kang L., Yang L., Lin Z., Hu Z., Chen X., Meng X., Qin J. RbIO₃ and RbIO₂F₂: 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.
82. Zachariasen W.H., Skrifter utgitt av Det Norske Videnskap-Akademi i Oslo, Untersuchungen uber die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO₃ // *I. Mat.-Naturw. Klasse*. 1928. Nr.4. P. 6-166.

83. Wang C. The crystal structure of cesium iodate // *Acta Chimica Sinica*. 1985. V. 43(3). P. 271-274.
84. Belhadj S., Lagoun B., Taouti M.B., Benbertal D. Structural, Electronic, Mechanical, Linear and Nonlinear Optical, and Piezoelectric Properties of CsIO₃ Materials from Ab Initio Study // *J. Atomic Molecular Condensed Matter & Nano Physics*. 2021. V. 8(2). P. 133-155.
85. Zhang M., Hu C., Abdudouwufu 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. P. 1136-1145.
86. O'Keeffe M., Navrotsky A. Structure and bonding in crystals // Academic Press, New York. 1981. V. II. P. 1-30.
87. Hewat A.W. Structure of rhombohedral ferroelectric barium titanate // *Ferroelectric* 1974. V. 6. P. 215-218.
88. Lucas B.W. Structure (neutron) of potassium iodate at 100 and 10 K // *Acta Cryst.* 1985. C41. 1388-1391.
89. Alcock N.W. Secondary Bonding to Nonmetallic Elements // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1972. V. 15. P. 1-58.
90. Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I. New iodate materials as potential laser matrices. Preparation and characterisation of α -M(IO₃)₃ (M = Y, Dy) and β -M(IO₃)₃ (M = Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Structural evolution as a function of the Ln³⁺ cationic radius // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 496-505.
91. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Nassau K. Transition metal iodates. VII. Crystallographic and nonlinear optic survey of the 4f-iodates // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 16. P. 173-184.
92. Gurbanova O.A., Ivanova A.G., Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Mochanova N.N. New isoformula iodates In(IO₃)₃ and Sm(IO₃)₃ with different crystal structures: Specific structural features of I⁵⁺ compounds // *Crystallography Reports*. 2008. V. 53(1). P. 47-52.
93. Huang H., He Y., He R., Lin Z., Zhang Y., Wang S. Y(IO₃)₃ as a Novel Photocatalyst: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Photocatalytic Activity // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 8114-8119.
94. Brown I.D. The Bond Valence Model as a Tool for Teaching W Inorganic Chemistry: The Ionic Model Revisited // *Journal of Chemical Education*. 2000. V. 77. P. 1070 – 1075.
95. Belokoneva E.L. Prediction of the structures in the family of La(IO₃)₃ iodates based on topology and symmetry analysis within the OD theory // *Crystallography Reports* 2008. V. 53(3). P. 398-403.

96. Ok K.M., Halasyamani P.S. New Metal Iodates: Syntheses, Structures, and Characterizations of Noncentrosymmetric $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ and $\text{NaYI}_4\text{O}_{12}$ and Centrosymmetric $\beta\text{-Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Rb}_2\text{I}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 9353-9359.
97. Nassau K., Shiever J.W. The iodates of scandium// *J. Solid State Chem.* 1975. V. 13. P. 368-371.
98. Hector A.L., Henderson S. J., Lecvason W., Webster M. Hydrothermal synthesis of rare earth iodates from the corresponding periodates: structures of $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{IO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 2002. V. 628. P. 198-202.
99. Chao W., Guangfeng W., Xingxing J., Qinke Xu., Zheshuai Lin., Zhipeng H. Additive-Triggered Polar Polymorph Formation: $\beta\text{-Sc}(\text{IO}_3)_3$, a Promising Next-Generation Mid-Infrared Nonlinear Optical Material // *Ang. Chemie International Edition.* 2022. V. 61(36). P. e202208514.
100. 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 $\text{I}_5\text{O}_{14}^{3-}$ Polyiodate Anion // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 11666-11669.
101. Chen J., Hu C.-L., Kong F., Mao J.-G. High-Performance Second-Harmonic-Generation (SHG) Materials: New Developments and New Strategies // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 2775-2783.
102. Chen X. A., Zhang L., Chang X. A., Zang H. G., Xiao W. Q. Cerium triiodate, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2005. V. 61. P. i61-i62.
103. Eaton T., Lin J., Cross J.N., Stritzinger J.T., Albrecht-Schmitt T. E. $\text{Th}(\text{VO}_3)_2(\text{SeO}_3)$ and $\text{Ln}(\text{VO}_3)_2(\text{IO}_3)$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, and Eu): unusual cases of aliovalent substitution // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 3668-3670.
104. Oh S.J., Kim H.G., Jo H., Lim T.G., Yoo J.S., Ok K.M. Photoconversion Mechanisms and the Origin of Second-Harmonic Generation in Metal Iodates with Wide Transparency, $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ (Ln = La, Ce, Sm, and Eu) and $\text{NaLa}(\text{IO}_3)_4\cdot \text{Ln}^{3+}$ (Ln = Sm and Eu) // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 6973-6981.
105. Lin J., Liu Q., Yue Z. H., Diefenbach K., Cheng L. W., Lin Y. J., Wang J. Q. Expansion of the structural diversity of f-element bearing molybdate iodates: synthesis, structures, and optical properties // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 4823-4829.
106. Hu T., Qin L., Kong F., Zhou Y., Mao J. G. $\text{Ln}_3\text{Pb}_3(\text{IO}_3)_{13}(\mu^3\text{-O})$ (Ln = La–Nd): New Types of Second-Order Nonlinear Optical Materials Containing Two Types of Lone Pair // *Cations, Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 2193-2199.

107. Xiao L., Cao Z.B., Yao J.Y., Lin Z.S., Hu Z.G. A new cerium iodate infrared nonlinear optical material with a large second-harmonic generation response // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. P. 2130-2134.
108. Sykora R.E., Deakin L., Mar A., Skanthakumar S., Soderholm L., Albrecht-Schmitt T.E. Isolation of Intermediate-valent Ce(III)/Ce(IV) Hydrolysis Products in the Preparation of Cerium Iodates: Electronic and Structural Aspects of $\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_6(\text{OH}_x)(x \approx 0 \text{ and } 0.44)$ // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1343-1349.
109. Tang H.X., Zhuo C., Zhang Y.X., Shui Q.R., Fu R.B., Ma Z.J., Wu X.T. $\text{A}_x\text{Ce}_9(\text{IO}_3)_{36}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{La}$): the effects of a change in the intermediate valence on the second-harmonic generation response // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 3672-3675.
110. Ibers J.A. The Crystal Structure of Ceric Iodate Monohydrate // *Acta Cryst.* 1956. V. 9. P. 225-231.
111. Wang Y.X., Duan T., Weng Z. H., Ling J., Yin X.M., Chen L.H., Sheng D.P., Diwu J., Chai Z.F., Liu N., Wang S.A. Mild Periodic Acid Flux and Hydrothermal Methods for the Synthesis of Crystalline f-Element-Bearing Iodate Compounds // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 13041-13050.
112. Abudouwufu T., Zhang M., Cheng S.C., Yang Z.H., Pan S.L. $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: The First Rare-Earth-Metal Iodate Fluoride with Large Second Harmonic Generation Response // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 1221-1226.
113. Wu R.F., Jiang X.X., Xia M.J., Liu L.J., Wang X.Y., Lin Z.S., Chen C.T. $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$: a novel potassium cerium(IV) iodate with enhanced visible light driven photocatalytic activity resulting from polar zero dimensional $[\text{Ce}(\text{IO}_3)_8]^{4-}$ units // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 4170-4173.
114. Tang C.C., Jiang X.X., Guo S., Guo R.X., Liu L.J., Xia M.J., Huang Q., Lin Z.S., Wang X.Y. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of the First Alkali Metal Rare-Earth Iodate Fluoride: $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_4\text{F}_2$ // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 2135-2140.
115. Wu T.H., Jiang X.X., Zhang Y.R., Wang Z.J., Sha H.Y., Wu C., Lin Z.S., Huang Z.P., Long X.F., Humphrey M.G., Zhang C. From $\text{CeF}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ to $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2(\text{SO}_4)$: Defluorinated Homovalent Substitution for Strong Second-Harmonic-Generation Effect and Sufficient Birefringence // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. P. 9317-9325.
116. Geng L., Meng C.Y., Yan Q. Polar lanthanide copper iodates $\text{LnCu}(\text{IO}_3)_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{ and } \text{Nd}$): Synthesis, crystal structure and characterization // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 308. P. 122934.

117. Zhang X.H., Yang B.P., Hu C.L., Chen J., Huang Q.M., Mao J.G. A New Anhydrous Polar Rare-Earth Iodate Fluoride, $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$, Exhibiting a Large Second-Harmonic-Generation Effect and Improved Overall Performance, *Chem. Mater.* 2021. V. 33. P. 2894-2900.
118. Nelyubina Y.V., Antipin M.Y., Lyssenko K.A. Extremely short halogen bond: The nature and energy of iodine-oxygen interactions in crystalline iodic acid // *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. P. 250-252.
119. Taouti M.B., Gacemi A., Benbertal D., Gautier-Luneau I. Crystal structure of lanthanum triiodate iodic acid, $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ // *Z. Kristallogr. NCS.* 2008. V. 223. P. 179.
120. Nassau K., Shiever J.W., Prescott B.E. Transition metal iodates. VI. Preparation and characterization of the larger lanthanide iodates // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 14. P. 122-132.
121. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Shiever W., Nassau K. Crystal data for two new lanthanide acid iodates: $\text{Pr}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$ and $3\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *J. Appl. Crystallogr.* 1976. V.9. P. 357-359.
122. Suffren Y., Leynaud O., Plandoux P., Brenier A., Gautier-Luneau I. Differences and Similarities between Lanthanum and Rare-Earth Iodate Anhydrous Polymorphs: Structures, Thermal Behaviors, and Luminescent Properties // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 11264-11272.
123. Ruixin Guo, Changcheng Tang, Mingjun Xia, Lijuan Liu, Xiaoyang Wang Structure, optical and luminescence properties of anhydrous samarium iodate $\text{Sm}_3(\text{IO}_3)_9(\text{HIO}_3)_4$ // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 8588-8592.
124. Wu Q., Meng X.G., Zhong C., Chen X.G., Qin J.G. $\text{Rb}_2\text{CdBr}_2\text{I}_2$: A New IR Nonlinear Optical Material with a Large Laser Damage Threshold // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5683-5686.
125. Huang Y., Meng X.G., Gong P.F., Yang L., Lin Z.S., Chen X.G., Qin J.G. $\text{A}_2\text{BiI}_5\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{K}^+$ or Rb^+): two new promising nonlinear optical materials containing $[\text{I}_3\text{O}_9]^{3-}$ bridging anionic groups // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 4057-4062.
126. Lin L., Wu C., Longhua L., Huang Z., Humphrey M.G., Zhang C. Incorporating rare-earth cations with moderate electropositivity into iodates for the optimized second-order nonlinear optical performance // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 2736-2746.
127. Mitoudi Vagourdi E., Zhang W., Denisova K., Lemmens P., Halasyamani P.S., Johnsson M. Synthesis and Characterization of Two New Second Harmonic Generation Active Iodates: $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ and $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 5235-5240.
128. Liu H.M., Jiang X.X., Wang X.X., Yang L., Lin Z.S., Hu Z.G., Meng X.G., Chen X.G., Qin J.G. Influence of A-site cations on germanium iodates as mid-IR nonlinear optical materials: $\text{A}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ and Cs) and $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 4698-4705.

129. Sykora R.E., Ok K.M., Halasyamani P.S., Albrecht-Schmitt T.E. Structural Modulation of Molybdenyl Iodate Architectures by Alkali Metal Cations in $\text{AMoO}_3(\text{IO}_3)$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): Facile Route to New Polar Materials with Large SHG Responses // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V.124. P. 1951-1957.
130. Sykora R.E., Ok K.M., Halasyamani P.S., Wells D.M., Albrecht-Schmitt T.E. New One-Dimensional Vanadyl Iodates: Hydrothermal Preparation, Structures, and NLO Properties of $\text{A}[\text{VO}_2(\text{IO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) and $\text{A}[(\text{VO})_2(\text{IO}_3)_3\text{O}_2]$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. 2741-2749.
131. Liu H.M., Wang X.X., Meng X.G. et al. Design, Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a Series of Heavy Rare-Earth Metal Sodium Iodates // *J. Synth. Cryst.* 2020. V. 49. P. 1523-1530.
132. Yang B.P., Hu C.L., Xu X. et al. New Series of Polar and Nonpolar Platinum Iodates $\text{A}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{H}_3\text{O}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55(5) P. 2481-2487.
133. Shehee T.C., Pehler S.F., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal synthesis and structures of the homoleptic iodate complexes $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Zr}$) // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. P. 225-229.
134. Kim Y.H., Tran T.T., Halasyamani P.S. et al. Macroscopic polarity control with alkali metal cation size and coordination environment in a series of tin iodates // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 361-368.
135. 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^0 -transition metal cations // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 1473-1479.
136. Yang B.P., Hu C.L., Xu X., Sun C.F., Zhang J.H., Mao J.G. $\text{NaVO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$: A Unique Layered Material Produces a Very Strong SHG Response // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1545-1550.
137. Yang B.-P., Hu C.-L., Xu X., Huang C., Mao J.-G. $\text{Zn}_2(\text{VO}_4)(\text{IO}_3)$: A Novel Polar Zinc(II) Vanadium(V) Iodate with a Large SHG Response // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 5378-5384.
138. Chen X.A., Zhang L., Chang X., Xue H.P., Zang H.G., Xiao W.Q., Song X.M., Yan H. $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$: A new molybdenyl iodate based on WO_3 -type sheets with large SHG response // *J. Alloy Compd.* 2007. V. 428. P. 54-58.
139. Jia Y.J., Chen Y.G., Wang T., Guo Y., Guan X.F., Zhang X.M. $\text{KBi}(\text{IO}_3)_3(\text{OH})$ and $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$: from the centrosymmetric chain to a noncentrosymmetric double layer // *Dalton Trans.* 2019. V. 48, P. 10320-10326.
140. Phanon D., Suffren Y., Taouti M.B. et al. Optical properties of Nd^{3+} and Yb^{3+} -doped $\text{AgM}(\text{IO}_3)_4$ metal iodates: transparent host matrices for mid-IR lasers and nonlinear materials // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V.2. P. 2715.

141. Wu Q., Liu X., Xu S., Pi H., Li Y. Five New Silver Rare-Earth Iodates, $\text{AgLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ and Tm): Synthesis, Structures and Properties // *Chem. Select.* 2019. V. 4. P. 8709-8712.
142. Wu Q., Liu H., Jiang F., Chen X., Qin J. $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ // *Sci. Sin. Chim.* 2016. V. 46. P. 466-471.
143. Yang S., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. From $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_3\text{F}$ to $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ and $\text{NaGa}(\text{IO}_3)_4$: The Effects of Chemical Substitution between F^- Anions and IO_3^- Groups on the Structures and Properties of Gallium Iodates // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 1404-1413.
144. Yang S., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yus H. $\text{LiGa}(\text{IO}_3)_4$: An Excellent NLO Material with Unprecedented 2D $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_4]_\infty^-$ Layer Synthesized by Aliovalent Substitution // *Wiley Online Library*. 2023. V. 20(3). P. 2306459.
145. 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. P. 1055.
146. 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. P. 3621-3630.
147. Huang C., Hu C.L., Xu X., Yang B.P., Mao J.G. Explorations of a series of second order nonlinear optical materials based on monovalent metal gold (III) iodates // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 11551–11562.
148. Xu X., Hu C.-L., Li B.-X., Mao J.-G. $\text{K}_2\text{Au}(\text{IO}_3)_5$ and $\beta\text{-KAu}(\text{IO}_3)_4$: Polar Materials with Strong SHG Responses Originating from Synergistic Effect of AuO_4 and IO_3 Units // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 1750-1759.
149. Tang C., Jiang X., Yin W., Chen F., Guo S., Song G., Liu L., Huang H., Xia M., Lin Z., Wang X. Rubidium Cerium (IV) Iodates with High UV-Light-Driven Photocatalytic Efficiency // *Chemistry Select.* 2019. V. 4. P. 7076-7081.
150. 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. P. 1699.
151. Liu X., Li G., Hu Y. et al. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Polar and Nonpolar Compounds in Indium Iodate Family // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. P. 2453-2457.
152. 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 $(\text{IO}_3\text{F})^{2-}$ Units // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 5723-5728.

153. Wang S., Zhang J., Chena J., Hanb P., Leib N., Huang X. Enhancement of birefringence and refractive index dispersion optimization from iodates to fluorooxiodates // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 12145-12151.
154. Laval J.-P., Boukharrata N.J. Sodium iodine (V) oxyfluoride, NaIO_2F_2 // *Acta Cryst.* 2008. C64. P. i47–i49.
155. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Nassau K. Pyroelectric and piezoelectric properties of ferroelastic KIO_2F_2 // *Solid State Commun.* 1976. V. 18. P. 1279-1281.
156. Abrahams S., Bernstein J. Ferroelastic KIO_2F_2 : Crystal structure and ferroelastic transformation // *J Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 3254-3260.
157. Zeng H., Jing Q., Zhang J. The Functionality of Tetrahedral Units in Fluorooxiodates: Fluorine-Modulating effects in Iodates with Lone Pair Electrons // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 18853-18857.
158. Ryan R.R., Asprey L.B. The crystal structure of CsIOF_4 // *Acta Cryst.* (1972). B28. P. 979.
159. Fan H., Peng G., Lin C., Chen K., Yang S., Ye N. $\text{Ba}(\text{IO}_3)\text{F}$: An Alkaline-Earth-Metal Iodate Fluoride Crystal with Large Band Gap and Birefringence // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59(11). P. 7376-7379.
160. Guang P., Yi Y., Tao Y., Dan Z., Bingxuan L., Ge Z., Zheshuai L., Ning Y. Helix-constructed polar rare-earth iodate fluoride as a laser nonlinear optical multifunctional material // *Chemical Science.* 2020. V. 11(28). P. 7396-7400.
161. Ma N., Huang Y., Hu C.-L., Zhang M.-Z., Li B.-X., Mao J.-G. $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3\text{F}$ and $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2(\text{NO}_3)$: Two Mixed-Anion Cerium Iodates with Good Nonlinear Optical and Birefringent Properties // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 15329-15333.
162. Wang X., Liu L., Ross K., Jacobson A. Synthesis and crystal structures of yttrium sulfates $\text{Y}(\text{OH})(\text{SO}_4)$, $\text{Y}(\text{SO}_4)\text{F}$, $\text{YNi}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)\text{-II}$ and $\text{Y}_2\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_2\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Sci.* 2000. V. 2. P. 109-118.
163. Christian L., Thomas S. Die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $\text{MF}[\text{SeO}_3]$ ($\text{M} = \text{Y, Ho-Lu}$) im $\text{YF}[\text{SeO}_3]$ -Typ/ The Rare-Earth Metal(III) Fluoride Oxoselenates(IV) $\text{MF}[\text{SeO}_3]$ ($\text{M} = \text{Y, Ho-Lu}$) with $\text{YF}[\text{SeO}_3]$ -type Structure // *Anorg. Allg. Chem.* 2008. P. 657-661.
164. Zhizhin M.G., Olenev A.V., Spiridonov F.M., Komissarova L.N., D'yachenko O.G. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Sodium Yttrium Fluoride Phosphate NaYFPO_4 // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 157. P. 8-12.

165. Ma N., Hu C.L., Chen J., Fang Z., Huang Y., Li B.X., Mao J.-G. CaCe(IO₃)₃(IO₃F)F: a promising nonlinear optical material containing both IO₃[−] and IO₃F₂[−] anions // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 5478-5485.
166. Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Волков А.С., Димитрова О.В. Разнообразие структурных блоков [M(IO₃)₆] в семействах иодатов и новая тригональная разновидность Cs₂HIn(IO₃)₆ // *Кристаллография.* 2024. Т. 69. № 4. С. 597-611.
167. Reutova O.V., Belokoneva E.L., Volkov A.S., Dimitrova O.V. Synthesis and Structure of a New Iodate Cs₅[Sc₂(IO₃)₉](IO₃)₂ with a Complex Framework Based on the Condensation of [Sc(IO₃)₆] Building Blocks // *Symmetry.* 2023. V. 15. P. 1777.
168. Ahn H.S., Lee D.W., Ok K.M. Dimensionality variations in new zirconium iodates: hydrothermal syntheses, structural determination, and characterization of BaZr(IO₃)₆ and K₂Zr(IO₃)₆ // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 10456.
169. Suffren Y. Syntheses et etudes structurales de complexes aoxo-anion de l'iode (V): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non lineaire quadratique // *Matériaux.* Université de Grenoble. 2010. Français.
170. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7571-7637.
171. James S.L., Adams C.J., Bolm C. et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 413-447.
172. James S.L., Friščić T. Mechanochemistry // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7494.
173. Xu C., De S., Balu A.M., Ojeda M., Luque R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 6698-6713.
174. Wang H., DeLisio J.B., Wu T., Wang X., Zachariah M.R. One-step solvent-free mechanochemical synthesis of metal iodate fine powders // *Powder Technology.* 2018. V. 324. P. 62-68.
175. Smith D.K., Bello M.N., Unruh D.K., Pantoya M.L. Synthesis and reactive characterization of aluminum iodate hexahydrate crystals [Al(H₂O)₆](IO₃)₃(HIO₃)₂ // *Combust. Flame.* 2017. V. 179. P. 154-156.
176. Gottfried J.L., Smith D.K., Wu C.-C., Pantoya M.L. Improving the explosive performance of aluminum nanoparticles with aluminum iodate hexahydrate (AIH) // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 8036.
177. Shancita I., Miller K.K., Silverstein P.D., Kalman J., Pantoya M.L. Synthesis of metal iodates from an energetic salt // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 14403-14409.
178. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. and Advan.* 2015. V. A71. P. 3-8.

179. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. C71. P. 3-8.
180. A.P.E.X. – BrukerIII. BrukerAXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2019.
181. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V.48. P. 3-10.
182. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd. Yarnton. Oxfordshire. England. 2014.
183. Bussandri A.P., Zuriaga M.J. Zuriaga Spin-echo mapping spectroscopy applied to NQR // *J. Magn. Reson.* 1998. V. 131(2). P. 224-231.
184. Clark W.G., Hanson M.E., Lefloch F., Ségransan P. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66(3). P. 2453-2464.
185. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *J. Appl. Phys.* 1968. V.39. P. 3798.
186. Liu L., Tian H., Xia M., Wang X. Rational Design of Novel Polar Nonlinear Optical Materials in Alkali Metal Rare Earth Iodates // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 21222-21229.
187. Kunze G., Hamid S.A. The crystal structure of a new $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ modification // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. V. 33. P. 2795-2803.
188. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // *Acta Cryst.* 1992. B48. P. 553-572.
189. Brown I.D., Altermatt D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1985. V. 41. P. 244-247.
190. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6858-6919.
191. Mao F., Hu C., Chen J., Mao J. A series of mixed-metal germanium iodates as second-order nonlinear optical materials // *Chem. Mater.* 2018. V. 30(7). P. 2443-2452.
192. Nishiyama Y., Watanabe K. Watanabe Nuclear Quadrupole Spectra of ^{127}I Nucleus in DIO_3 and HIO_3 // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1989. V. 58. P. 2213.
193. Petrosyan A.M., Shishkin V.A. Correlation between Structural, Infrared and Nuclear Quadrupole Resonance Data of Iodates // *Z. Naturforsch.* 1996. 51a. P. 667.
194. An Y., Zhong Y., Sun T., Wang H., Hu Z., Liu H., Liu S., Kongabc Y., Xuabc J. Synthesis, structure and characterization of $\text{M}(\text{IO}_3)_2(\text{HIO}_3)$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) as new anhydrous alkaline earth metal bis-iodate hydrogeniodate compounds // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 13074.

195. Engelen B., Gavrilko T., Panthofer M., Puchkovskaya G., Sekirin I. δ -KIO₃·HIO₃: crystal structure, proton disorder and low temperature phase transition // J. Mol. Struct. 2000. V. 523. P. 163-173.
196. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts // 3rd Edition John Wiley&Sons LTD UK. 2004. P. 366.

7. Приложения

Приложение 1. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|-----------|-----------|-------|
| Pr(1) | 5297(1) | 1933(2) | 5311(1) | 16(1) |
| Pr(2) | 3223(1) | 7920(2) | 5295(1) | 16(1) |
| Na(1) | 4395(2) | 7312(11) | 6398(6) | 23(2) |
| Na(2) | 3645(3) | 12256(13) | 7357(6) | 27(2) |
| I(1) | 6066(1) | 2634(2) | 9300(1) | 16(1) |
| I(2) | 5469(1) | 7026(2) | 7384(1) | 16(1) |
| I(3) | 3035(1) | 16956(2) | 8241(1) | 16(1) |
| I(4) | 2462(1) | 12616(2) | 6236(1) | 16(1) |
| I(5) | 2069(1) | 8123(2) | 3942(1) | 17(1) |
| I(6) | 6466(1) | 1750(2) | 6634(1) | 17(1) |
| I(7) | 4087(1) | 2628(2) | 4906(1) | 16(1) |
| I(8) | 4654(1) | 11966(2) | 8283(1) | 17(1) |
| O(1) | 5793(4) | 4510(20) | 10208(10) | 20(3) |
| O(2) | 5633(4) | 580(20) | 9011(10) | 19(3) |
| O(3) | 6028(4) | 4370(20) | 8114(10) | 22(3) |
| O(4) | 5110(4) | 9070(20) | 6688(10) | 18(2) |
| O(5) | 5259(4) | 4340(20) | 6831(10) | 19(3) |
| O(6) | 5162(4) | 6730(20) | 8585(10) | 18(3) |
| O(7) | 3351(4) | 16820(20) | 7090(10) | 20(3) |
| O(8) | 3243(4) | 14140(20) | 8684(10) | 22(3) |
| O(9) | 3378(4) | 18960(20) | 8987(10) | 21(3) |
| O(10) | 2496(4) | 14560(20) | 7356(10) | 21(3) |
| O(11) | 2713(4) | 14510(20) | 5273(10) | 20(3) |
| O(12) | 2927(4) | 10800(20) | 6552(10) | 23(3) |
| O(13) | 1685(4) | 9650(20) | 4728(11) | 23(3) |
| O(14) | 2063(4) | 9880(20) | 2770(10) | 19(3) |
| O(15) | 2537(4) | 9400(20) | 4564(12) | 23(3) |
| O(16) | 6492(4) | 20(20) | 7824(11) | 22(3) |
| O(17) | 6819(4) | 100(20) | 5806(11) | 24(3) |
| O(18) | 5967(4) | 570(20) | 6086(10) | 20(3) |
| O(19) | 4569(4) | 3308(18) | 5634(9) | 20(2) |
| O(20) | 3877(4) | 280(20) | 5734(9) | 18(2) |
| O(21) | 3793(4) | 5010(20) | 5519(9) | 19(2) |

| | | | | |
|-------|---------|-----------|----------|-------|
| O(22) | 4272(5) | 9805(18) | 7830(13) | 20(2) |
| O(23) | 4288(4) | 14405(19) | 8354(9) | 21(2) |
| O(24) | 4699(4) | 10994(19) | 9641(9) | 18(2) |

Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pr(1) | 16(1) | 17(1) | 15(1) | 0(1) | 0(1) | 0(1) |
| Pr(2) | 16(1) | 17(1) | 15(1) | 0(1) | 1(1) | 0(1) |
| Na(1) | 23(4) | 16(3) | 29(4) | 1(3) | 0(3) | 2(3) |
| Na(2) | 35(5) | 29(4) | 17(4) | -5(3) | 2(3) | 1(3) |
| I(1) | 15(1) | 17(1) | 17(1) | 0(1) | 1(1) | 0(1) |
| I(2) | 16(1) | 16(1) | 17(1) | 1(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(3) | 15(1) | 17(1) | 16(1) | 0(1) | 0(1) | 1(1) |
| I(4) | 15(1) | 17(1) | 16(1) | -1(1) | 1(1) | 0(1) |
| I(5) | 16(1) | 18(1) | 17(1) | 0(1) | 1(1) | -1(1) |
| I(6) | 16(1) | 18(1) | 16(1) | -1(1) | 0(1) | 1(1) |
| I(7) | 16(1) | 16(1) | 18(1) | -1(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(8) | 17(1) | 18(1) | 17(1) | 1(1) | 2(1) | 0(1) |
| O(1) | 18(6) | 18(6) | 25(7) | -4(5) | 3(5) | 3(5) |
| O(2) | 13(6) | 26(6) | 17(6) | 0(5) | -1(5) | 2(5) |
| O(3) | 29(8) | 22(6) | 15(6) | 4(5) | 0(5) | 5(5) |
| O(4) | 17(6) | 18(6) | 18(6) | 2(5) | 3(5) | 2(4) |
| O(5) | 25(7) | 16(6) | 15(6) | -3(4) | -3(5) | -2(5) |
| O(6) | 19(7) | 15(6) | 22(7) | -1(4) | 5(5) | -3(4) |
| O(7) | 23(7) | 25(7) | 12(6) | -1(4) | 3(5) | -3(5) |
| O(8) | 22(7) | 25(6) | 19(6) | 5(5) | -2(5) | 2(5) |
| O(9) | 18(7) | 23(6) | 21(7) | -8(5) | -5(5) | -4(5) |
| O(10) | 18(6) | 22(6) | 23(7) | -12(5) | 2(5) | 10(5) |
| O(11) | 20(7) | 27(7) | 11(6) | 7(5) | 5(5) | -4(5) |
| O(12) | 20(7) | 24(6) | 23(7) | -3(5) | 3(5) | 7(5) |
| O(13) | 24(7) | 30(7) | 15(6) | -3(5) | -2(5) | 13(5) |
| O(14) | 17(7) | 29(7) | 11(6) | 6(5) | -4(5) | -1(5) |
| O(15) | 23(7) | 19(6) | 25(7) | 4(5) | -2(5) | -4(5) |
| O(16) | 24(7) | 16(6) | 25(7) | 4(5) | 6(5) | 4(5) |
| O(17) | 23(7) | 30(7) | 21(7) | -9(5) | 2(5) | 3(6) |
| O(18) | 20(7) | 21(6) | 18(6) | -10(5) | 4(5) | 0(5) |
| O(19) | 18(6) | 16(5) | 25(6) | -3(4) | -5(5) | 2(4) |
| O(20) | 19(6) | 17(6) | 17(6) | 3(4) | 8(5) | -1(4) |

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O(21) | 18(6) | 20(6) | 19(6) | -3(4) | 3(4) | 8(4) |
| O(22) | 17(5) | 25(5) | 19(5) | 5(6) | 0(4) | -3(6) |
| O(23) | 21(6) | 15(5) | 28(7) | 1(5) | 1(5) | 8(4) |
| O(24) | 24(7) | 15(5) | 14(6) | 6(4) | -4(5) | 1(4) |

Таблица 3. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|------------|-----------|-------|
| Tb(1) | -5286(1) | -1916(1) | -5325(1) | 13(1) |
| Tb(2) | -3232(1) | -7877(1) | -5282(1) | 13(1) |
| Na(1) | -4395(2) | -7240(9) | -6401(5) | 18(1) |
| Na(2) | -3644(2) | -12258(10) | -7337(4) | 20(1) |
| I(1) | -6061(1) | -2623(2) | -9346(1) | 13(1) |
| I(2) | -5469(1) | -7034(1) | -7395(1) | 13(1) |
| I(3) | -3036(1) | -16972(2) | -8230(1) | 13(1) |
| I(4) | -2468(1) | -12572(2) | -6203(1) | 13(1) |
| I(5) | -2077(1) | -8124(2) | -3930(1) | 14(1) |
| I(6) | -6454(1) | -1756(2) | -6644(1) | 14(1) |
| I(7) | -4084(1) | -2558(1) | -4894(1) | 13(1) |
| I(8) | -4663(1) | -11991(1) | -8281(1) | 14(1) |
| O(1) | -5792(3) | -4649(17) | -10234(8) | 18(2) |
| O(2) | -5609(3) | -574(18) | -9062(8) | 17(2) |
| O(3) | -6022(3) | -4365(18) | -8117(8) | 16(2) |
| O(4) | -5118(3) | -9134(17) | -6699(8) | 18(2) |
| O(5) | -5249(3) | -4324(17) | -6817(7) | 16(2) |
| O(6) | -5162(3) | -6719(17) | -8592(8) | 17(2) |
| O(7) | -3351(3) | -16768(17) | -7038(8) | 14(2) |
| O(8) | -3254(3) | -14142(18) | -8704(8) | 18(2) |
| O(9) | -3388(3) | -19042(18) | -8981(7) | 17(2) |
| O(10) | -2494(3) | -14454(18) | -7378(8) | 17(2) |
| O(11) | -2718(3) | -14570(17) | -5261(7) | 15(2) |
| O(12) | -2935(3) | -10729(19) | -6501(8) | 19(2) |
| O(13) | -1705(4) | -9723(19) | -4751(8) | 20(2) |
| O(14) | -2069(3) | -9988(17) | -2764(8) | 17(2) |
| O(15) | -2565(3) | -9340(17) | -4547(8) | 16(2) |
| O(16) | -6482(4) | -9(18) | -7861(8) | 19(2) |
| O(17) | -6806(3) | -78(18) | -5814(8) | 19(2) |
| O(18) | -5953(3) | -538(17) | -6102(8) | 16(2) |

| | | | | |
|-------|----------|------------|-----------|-------|
| O(19) | -4575(3) | -3247(15) | -5660(7) | 16(2) |
| O(20) | -3870(3) | -131(16) | -5734(7) | 14(2) |
| O(21) | -3783(3) | -4972(17) | -5512(7) | 16(2) |
| O(22) | -4275(4) | -9812(15) | -7831(10) | 18(2) |
| O(23) | -4291(3) | -14443(17) | -8358(7) | 20(2) |
| O(24) | -4711(3) | -11038(17) | -9658(7) | 18(2) |

Таблица 4. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaTb}(\text{IO}_3)_4$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Tb(1) | 12(1) | 15(1) | 12(1) | 0(1) | -1(1) | 0(1) |
| Tb(2) | 11(1) | 14(1) | 13(1) | 0(1) | -1(1) | 0(1) |
| Na(1) | 15(3) | 16(3) | 24(3) | 1(2) | -5(2) | 0(2) |
| Na(2) | 18(3) | 25(3) | 18(3) | -4(2) | 1(2) | 2(2) |
| I(1) | 11(1) | 15(1) | 14(1) | 0(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(2) | 11(1) | 14(1) | 14(1) | 0(1) | -1(1) | 0(1) |
| I(3) | 12(1) | 14(1) | 14(1) | -1(1) | -1(1) | 0(1) |
| I(4) | 11(1) | 14(1) | 14(1) | -1(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(5) | 12(1) | 15(1) | 14(1) | 0(1) | -1(1) | 0(1) |
| I(6) | 11(1) | 16(1) | 14(1) | 0(1) | -1(1) | 0(1) |
| I(7) | 11(1) | 15(1) | 14(1) | -1(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(8) | 13(1) | 15(1) | 15(1) | 1(1) | 0(1) | 0(1) |
| O(1) | 16(5) | 13(4) | 24(5) | -3(4) | 1(4) | -4(4) |
| O(2) | 10(5) | 21(5) | 19(5) | 1(4) | 4(4) | -4(4) |
| O(3) | 15(5) | 18(4) | 17(5) | 5(4) | -3(4) | -2(4) |
| O(4) | 19(5) | 17(4) | 17(5) | -1(4) | 3(4) | 2(4) |
| O(5) | 20(5) | 17(4) | 10(4) | -2(4) | 2(4) | 0(4) |
| O(6) | 23(6) | 16(4) | 13(4) | -2(4) | -3(4) | -3(4) |
| O(7) | 10(5) | 17(4) | 17(5) | 3(4) | 6(4) | -2(3) |
| O(8) | 16(5) | 19(5) | 18(5) | 4(4) | -1(4) | 3(4) |
| O(9) | 14(5) | 19(5) | 17(5) | -4(4) | -3(4) | -2(4) |
| O(10) | 14(5) | 20(5) | 16(4) | -6(4) | 1(4) | -4(4) |
| O(11) | 16(5) | 17(5) | 11(4) | 3(4) | 3(3) | -8(4) |
| O(12) | 16(5) | 22(5) | 18(5) | 1(4) | -11(4) | 7(4) |
| O(13) | 18(5) | 25(5) | 18(5) | 3(4) | 3(4) | 6(4) |
| O(14) | 13(5) | 16(4) | 23(5) | -1(4) | 5(4) | -4(4) |
| O(15) | 15(5) | 17(4) | 18(4) | -1(4) | -3(4) | -2(4) |
| O(16) | 23(6) | 21(5) | 12(4) | 4(4) | -4(4) | 6(4) |
| O(17) | 12(5) | 22(5) | 22(5) | -6(4) | 3(4) | 8(4) |
| O(18) | 13(5) | 17(4) | 18(5) | -1(4) | 1(4) | -6(4) |

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O(19) | 15(5) | 17(4) | 15(4) | 0(3) | -5(3) | 1(3) |
| O(20) | 12(4) | 13(4) | 16(4) | 6(3) | 2(3) | -4(3) |
| O(21) | 11(4) | 18(4) | 20(4) | -2(4) | 0(3) | 9(3) |
| O(22) | 14(4) | 17(4) | 23(4) | 6(5) | -1(3) | -6(5) |
| O(23) | 12(4) | 18(4) | 29(5) | 1(4) | -1(4) | 2(4) |
| O(24) | 19(5) | 20(4) | 16(4) | 3(4) | 0(4) | -2(4) |

Таблица 5. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|-----------|-----------|-------|
| Er(1) | 5282(1) | 1909(3) | 5333(1) | 19(1) |
| Er(2) | 3237(1) | 7870(3) | 5279(1) | 18(1) |
| Na(1) | 4394(5) | 7240(20) | 6399(12) | 27(3) |
| Na(2) | 3645(5) | 12260(20) | 7326(11) | 25(3) |
| I(1) | 6056(1) | 2625(4) | 9363(2) | 18(1) |
| I(2) | 5467(1) | 7036(4) | 7397(2) | 18(1) |
| I(3) | 3037(1) | 16972(4) | 8226(2) | 19(1) |
| I(4) | 2472(1) | 12558(4) | 6190(2) | 18(1) |
| I(5) | 2080(1) | 8137(4) | 3926(2) | 19(1) |
| I(6) | 6449(1) | 1762(4) | 6651(2) | 19(1) |
| I(7) | 4083(1) | 2555(3) | 4882(2) | 19(1) |
| I(8) | 4667(1) | 11987(3) | 8283(2) | 20(1) |
| O(1) | 5794(8) | 4710(40) | 10270(20) | 23(5) |
| O(2) | 5606(9) | 540(50) | 9090(20) | 29(6) |
| O(3) | 6014(8) | 4290(40) | 8110(20) | 25(6) |
| O(4) | 5109(7) | 9150(40) | 6689(18) | 16(4) |
| O(5) | 5250(8) | 4370(40) | 6795(17) | 21(5) |
| O(6) | 5165(8) | 6740(40) | 8598(19) | 21(5) |
| O(7) | 3351(8) | 16740(40) | 7031(19) | 22(5) |
| O(8) | 3266(8) | 14120(40) | 8706(19) | 18(5) |
| O(9) | 3383(8) | 19090(40) | 8966(19) | 25(5) |
| O(10) | 2499(8) | 14410(40) | 7372(18) | 23(5) |
| O(11) | 2723(8) | 14680(40) | 5296(19) | 21(5) |
| O(12) | 2949(7) | 10710(40) | 6494(17) | 16(5) |
| O(13) | 1719(8) | 9800(40) | 4730(20) | 25(6) |
| O(14) | 2074(8) | 9990(40) | 2717(18) | 19(5) |
| O(15) | 2567(9) | 9440(40) | 4530(20) | 28(6) |
| O(16) | 6479(8) | -40(40) | 7830(20) | 23(5) |
| O(17) | 6807(8) | 70(40) | 5800(20) | 22(5) |

| | | | | |
|-------|---------|-----------|----------|-------|
| O(18) | 5942(7) | 510(40) | 6082(18) | 16(5) |
| O(19) | 4579(7) | 3260(40) | 5654(18) | 23(5) |
| O(20) | 3861(8) | 130(40) | 5707(17) | 26(5) |
| O(21) | 3776(8) | 4970(50) | 5500(20) | 30(5) |
| O(22) | 4287(8) | 9800(30) | 7820(20) | 18(4) |
| O(23) | 4292(7) | 14460(40) | 8331(18) | 27(5) |
| O(24) | 4710(7) | 11050(40) | 9677(19) | 24(5) |

Таблица 6. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{NaEr}(\text{IO}_3)_4$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Er(1) | 17(1) | 21(1) | 18(1) | 0(1) | 0(1) | 0(1) |
| Er(2) | 17(1) | 20(1) | 17(1) | 0(1) | 0(1) | 1(1) |
| Na(1) | 19(7) | 30(7) | 30(8) | 4(6) | -2(6) | 8(5) |
| Na(2) | 23(8) | 31(7) | 21(7) | 0(5) | 1(6) | -1(6) |
| I(1) | 20(1) | 20(1) | 16(1) | 0(1) | 0(1) | -1(1) |
| I(2) | 17(1) | 20(1) | 17(1) | 1(1) | 1(1) | -1(1) |
| I(3) | 18(1) | 20(1) | 18(1) | 1(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(4) | 15(1) | 19(1) | 20(1) | 0(1) | 0(1) | 0(1) |
| I(5) | 18(1) | 22(1) | 17(1) | -1(1) | 1(1) | -1(1) |
| I(6) | 16(1) | 21(1) | 20(1) | 2(1) | 0(1) | 1(1) |
| I(7) | 17(1) | 21(1) | 20(1) | -1(1) | 1(1) | 0(1) |
| I(8) | 18(1) | 21(1) | 20(1) | 1(1) | 1(1) | -1(1) |
| O(1) | 24(13) | 22(12) | 23(13) | 5(10) | -2(11) | 4(10) |
| O(2) | 21(12) | 39(14) | 28(13) | 3(11) | -6(10) | -4(10) |
| O(3) | 13(12) | 25(12) | 35(15) | 3(11) | 1(10) | 9(9) |
| O(4) | 16(5) | 16(5) | 16(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |
| O(5) | 29(12) | 22(11) | 10(9) | 1(9) | -7(8) | -18(9) |
| O(6) | 21(5) | 21(5) | 21(5) | 0(2) | 1(2) | 0(2) |
| O(7) | 20(12) | 26(11) | 20(11) | -6(9) | 10(9) | 6(8) |
| O(8) | 18(5) | 18(5) | 18(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |
| O(9) | 25(5) | 25(5) | 25(6) | 0(2) | 1(2) | 0(2) |
| O(10) | 31(14) | 24(12) | 13(11) | -9(9) | -3(10) | 6(10) |
| O(11) | 23(13) | 24(12) | 16(12) | -3(10) | 13(10) | 2(10) |
| O(12) | 16(5) | 16(5) | 16(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |
| O(13) | 19(13) | 22(12) | 36(15) | 17(11) | -2(11) | -3(10) |
| O(14) | 29(14) | 17(11) | 12(11) | 8(9) | 10(9) | -1(9) |
| O(15) | 29(13) | 26(12) | 29(12) | -5(11) | 2(10) | -11(10) |
| O(16) | 27(14) | 13(10) | 30(14) | -4(10) | -4(11) | 8(9) |
| O(17) | 19(12) | 28(13) | 19(12) | -6(10) | 0(10) | 6(10) |

| | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|---------|-------|---------|
| O(18) | 16(5) | 16(5) | 16(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |
| O(19) | 23(5) | 23(5) | 23(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |
| O(20) | 27(13) | 34(14) | 17(11) | 1(10) | 6(9) | 4(10) |
| O(21) | 28(13) | 35(14) | 27(12) | -10(11) | 2(10) | -14(10) |
| O(22) | 3(8) | 32(10) | 18(8) | 7(11) | 0(6) | -4(10) |
| O(23) | 14(11) | 37(13) | 29(13) | 15(10) | -2(9) | -3(9) |
| O(24) | 24(5) | 24(5) | 24(5) | 0(2) | 0(2) | 0(2) |

Приложение 2. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Cs(1) | 1716(1) | 1556(1) | 8273(1) | 14(1) |
| Cs(2) | -1688(1) | -1543(1) | 6681(1) | 13(1) |
| Sc(1) | 5000 | 5000 | 5000 | 12(1) |
| Sc(2) | 5000 | 5000 | 10000 | 11(1) |
| I(1) | 1261(1) | 3386(1) | 5969(1) | 11(1) |
| I(2) | 6697(1) | 3170(1) | 6900(1) | 12(1) |
| I(3) | 7001(1) | 1267(1) | 4196(1) | 12(1) |
| I(4) | 7128(1) | 1354(1) | 9215(1) | 12(1) |
| I(5) | 3612(1) | 6888(1) | 8069(1) | 12(1) |
| I(6) | 8647(1) | 6685(1) | 9048(1) | 12(1) |
| O(1) | 2840(7) | 3361(6) | 5232(3) | 15(1) |
| O(2) | 808(7) | 1100(6) | 6009(4) | 18(1) |
| O(3) | 2832(7) | 4097(6) | 6963(3) | 17(1) |
| O(4) | 6568(7) | 4718(6) | 6139(3) | 15(1) |
| O(5) | 6329(7) | 1228(7) | 6123(3) | 18(1) |
| O(6) | 9076(7) | 3578(6) | 7178(3) | 15(1) |
| O(7) | 5483(7) | 2790(6) | 4266(3) | 14(1) |
| O(8) | 6797(7) | 905(6) | 3037(3) | 17(1) |
| O(9) | 9006(7) | 2831(7) | 4487(4) | 20(1) |
| O(10) | 5589(7) | 2862(6) | 9246(3) | 16(1) |
| O(11) | 7042(7) | 986(6) | 8061(3) | 15(1) |
| O(12) | 9101(7) | 2961(6) | 9541(4) | 18(1) |
| O(13) | 3523(7) | 5359(6) | 8825(3) | 14(1) |
| O(14) | 1110(7) | 6676(7) | 7844(3) | 17(1) |
| O(15) | 3955(7) | 8832(6) | 8840(3) | 16(1) |
| O(16) | 7166(7) | 6708(6) | 9842(3) | 16(1) |
| O(17) | 6965(7) | 6225(6) | 8078(3) | 16(1) |
| O(18) | 9296(7) | 8972(6) | 9083(4) | 17(1) |

Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cs(1) | 15(1) | 13(1) | 13(1) | 1(1) | 2(1) | 2(1) |
| Cs(2) | 14(1) | 12(1) | 13(1) | 1(1) | 2(1) | 2(1) |
| Sc(1) | 12(1) | 14(1) | 11(1) | 2(1) | 4(1) | 2(1) |
| Sc(2) | 10(1) | 12(1) | 10(1) | 2(1) | 1(1) | 3(1) |
| I(1) | 12(1) | 11(1) | 11(1) | 2(1) | 2(1) | 2(1) |
| I(2) | 13(1) | 11(1) | 11(1) | 2(1) | 2(1) | 3(1) |
| I(3) | 12(1) | 11(1) | 11(1) | 2(1) | 2(1) | 2(1) |
| I(4) | 12(1) | 12(1) | 11(1) | 1(1) | 3(1) | 3(1) |
| I(5) | 14(1) | 11(1) | 11(1) | 2(1) | 1(1) | 2(1) |
| I(6) | 12(1) | 12(1) | 12(1) | 2(1) | 2(1) | 2(1) |
| O(1) | 15(3) | 17(3) | 13(3) | 3(2) | 6(2) | 1(2) |
| O(2) | 23(3) | 13(3) | 23(3) | 7(2) | 9(2) | 3(2) |
| O(3) | 18(3) | 19(3) | 12(3) | 2(2) | 1(2) | -3(2) |
| O(4) | 13(3) | 21(3) | 12(3) | 5(2) | 2(2) | 3(2) |
| O(5) | 19(3) | 18(3) | 15(3) | 0(2) | 1(2) | 0(2) |
| O(6) | 12(3) | 15(3) | 18(3) | 2(2) | 4(2) | 4(2) |
| O(7) | 11(3) | 16(3) | 19(3) | 2(2) | 8(2) | 10(2) |
| O(8) | 21(3) | 18(3) | 14(3) | 2(2) | 7(2) | 10(2) |
| O(9) | 15(3) | 18(3) | 24(3) | 0(2) | 1(2) | 0(2) |
| O(10) | 15(3) | 20(3) | 17(3) | 2(2) | 3(2) | 10(2) |
| O(11) | 13(3) | 19(3) | 14(3) | -3(2) | 2(2) | 7(2) |
| O(12) | 16(3) | 15(3) | 20(3) | 6(2) | -2(2) | -1(2) |
| O(13) | 17(3) | 13(2) | 12(3) | 5(2) | 0(2) | 5(2) |
| O(14) | 12(3) | 24(3) | 16(3) | 3(2) | 1(2) | 7(2) |
| O(15) | 20(3) | 11(2) | 16(3) | -1(2) | 2(2) | 4(2) |
| O(16) | 18(3) | 21(3) | 10(2) | 0(2) | 4(2) | 3(2) |
| O(17) | 13(3) | 20(3) | 11(2) | -2(2) | -1(2) | 1(2) |
| O(18) | 14(3) | 15(3) | 23(3) | 3(2) | 8(2) | 3(2) |

Приложение 3. Электронное изображение образца из реакционной смеси, использованных для элементного анализа.

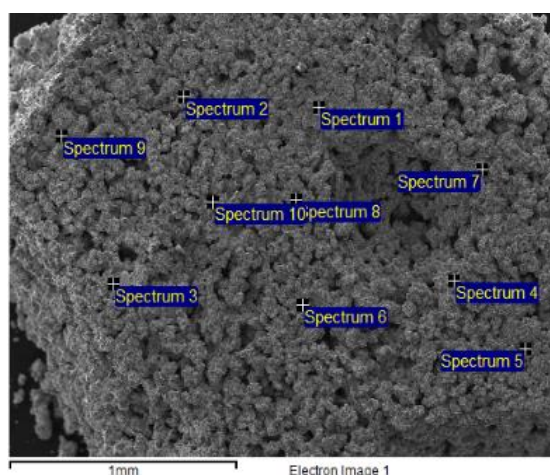


Таблица 1. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образца из синтеза 2 (таблица 24, раздел 2.2.4).

| Спектр | O | Sc | I | Cs |
|-------------|-------|------|-------|-------|
| Спектр 1 | 62.82 | 3.92 | 25.80 | 7.46 |
| Спектр 2 | 63.55 | 4.37 | 24.76 | 7.32 |
| Спектр 3 | 35.03 | 6.33 | 44.52 | 14.12 |
| Спектр 4 | 46.89 | 5.51 | 36.88 | 10.73 |
| Спектр 5 | 59.43 | 4.36 | 27.97 | 8.25 |
| Спектр 6 | 42.36 | 5.39 | 40.62 | 11.64 |
| Спектр 7 | 42.04 | 4.43 | 42.91 | 10.62 |
| Спектр 8 | 26.94 | 4.27 | 54.14 | 14.65 |
| Спектр 9 | 53.87 | 4.39 | 32.63 | 9.10 |
| Спектр 10 | 65.86 | 3.29 | 23.64 | 7.21 |
| Среднее | 49.88 | 4.63 | 35.39 | 10.11 |
| Ст. отклон. | 13.29 | 0.88 | 10.15 | 2.74 |

Все результаты в атомных %

Приложение 4. Электронное изображение отдельного кристалла из реакционной смеси и группа кристаллов, использованных для элементного анализа.

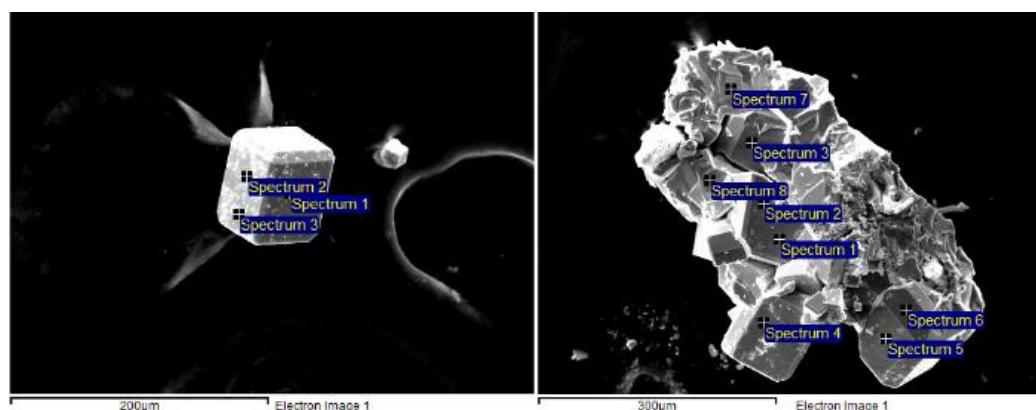


Таблица 1. Результаты элементного анализа кристалла, представленного на рисунке слева.

| Спектр | Sc | Rb | I |
|-------------|------|-------|-------|
| Спектр 1 | 5.57 | 19.45 | 34.99 |
| Спектр 2 | 4.40 | 6.27 | 25.95 |
| Спектр 3 | 4.68 | 6.38 | 26.08 |
| Среднее | 4.88 | 10.70 | 29.00 |
| Ст. отклон. | 0.61 | 7.58 | 5.18 |

Таблица 2. Результаты элементного анализа кристалла, представленного на рисунке справа.

| Спектр | O | Sc | Rb | I |
|-------------|-------|------|-------|-------|
| Спектр 1 | 7.89 | 6.56 | 14.16 | 41.40 |
| Спектр 2 | 8.30 | 6.43 | 13.69 | 41.57 |
| Спектр 3 | 3.26 | 6.68 | 11.19 | 38.87 |
| Спектр 4 | 0.27 | 6.17 | 9.15 | 34.41 |
| Спектр 5 | 9.32 | 6.17 | 9.04 | 35.47 |
| Спектр 6 | 7.01 | 5.90 | 10.14 | 36.95 |
| Спектр 7 | 2.31 | 6.06 | 8.44 | 33.18 |
| Спектр 8 | 1.52 | 6.07 | 8.82 | 33.60 |
| Среднее | 46.24 | 6.26 | 10.58 | 36.93 |
| Ст. отклон. | 5.77 | 0.27 | 2.24 | 3.36 |

Все результаты в атомных %

Приложение 5. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

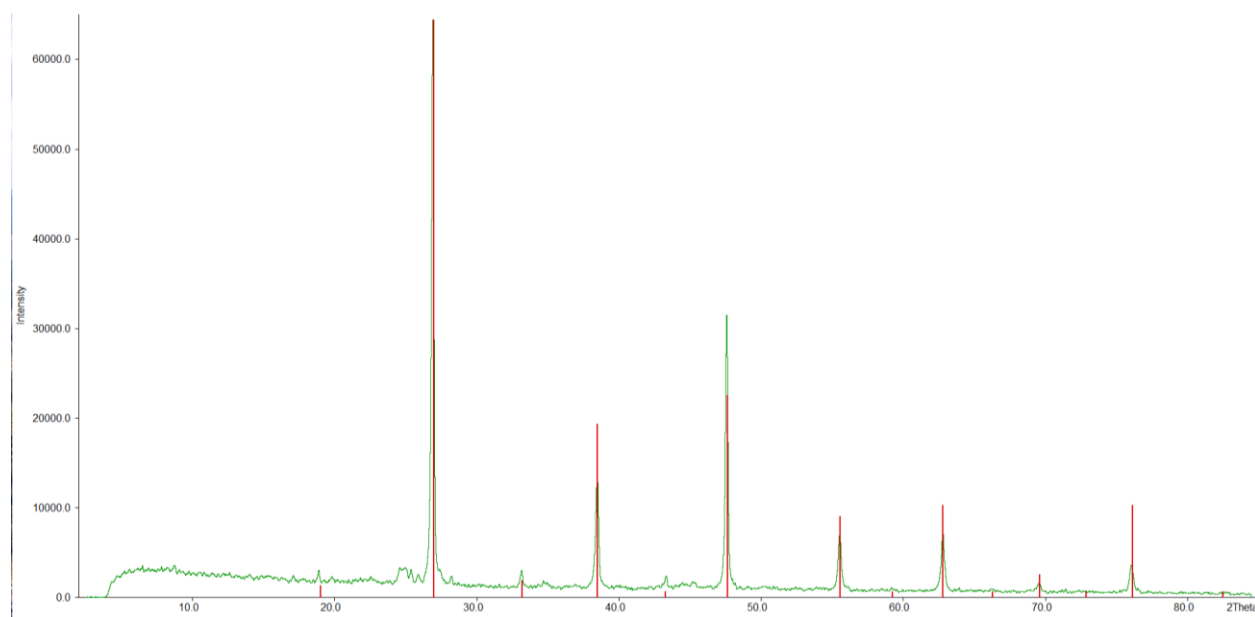
| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| I(1) | 3721(1) | 6689(1) | 3061(1) | 14(1) |
| I(2) | 2055(1) | 1272(1) | 3366(1) | 14(1) |
| I(3) | 1608(1) | 3094(1) | 8820(1) | 16(1) |
| Rb(1) | 6718(1) | 11589(1) | 1632(1) | 22(1) |
| Sc(1) | 0 | 5000 | 5000 | 12(1) |
| O(1) | 543(8) | 2852(7) | 3388(7) | 22(1) |
| O(2) | 1634(7) | 4656(7) | 7255(7) | 20(1) |
| O(3) | 2142(7) | 6786(7) | 4576(7) | 20(1) |
| O(4) | 2109(8) | 6135(8) | 1057(7) | 26(2) |
| O(5) | 4313(8) | 9018(7) | 3063(8) | 23(1) |
| O(6) | 4044(8) | 3387(9) | 9395(8) | 26(2) |
| O(7) | 4078(7) | 2879(8) | 3917(8) | 26(2) |
| O(8) | 1216(8) | 1117(8) | 7231(8) | 26(2) |

| | | | | |
|------|---------|--------|---------|-------|
| O(9) | 1898(8) | 813(8) | 1021(7) | 25(1) |
| H(1) | 5000 | 5000 | 10000 | 29 |

Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Rb}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| I(1) | 14(1) | 13(1) | 14(1) | 2(1) | 3(1) | 1(1) |
| I(2) | 16(1) | 13(1) | 13(1) | 1(1) | 2(1) | 5(1) |
| I(3) | 19(1) | 15(1) | 14(1) | 3(1) | -2(1) | 3(1) |
| Rb(1) | 22(1) | 21(1) | 23(1) | 2(1) | 2(1) | 1(1) |
| Sc(1) | 8(1) | 13(1) | 13(1) | 1(1) | 1(1) | 2(1) |
| O(1) | 30(3) | 18(3) | 15(3) | -3(2) | -1(2) | 9(3) |
| O(2) | 19(3) | 21(3) | 19(3) | 6(3) | 0(2) | 2(3) |
| O(3) | 15(3) | 16(3) | 23(3) | -2(3) | 4(2) | -9(3) |
| O(4) | 22(3) | 39(4) | 15(3) | 9(3) | -2(3) | 0(3) |
| O(5) | 26(3) | 10(3) | 36(4) | 4(3) | 17(3) | 2(3) |
| O(6) | 18(3) | 37(4) | 26(3) | 8(3) | 6(3) | 4(3) |
| O(7) | 20(3) | 15(3) | 38(4) | 2(3) | -2(3) | -3(3) |
| O(8) | 41(4) | 18(3) | 20(3) | 6(3) | 1(3) | 9(3) |
| O(9) | 38(4) | 26(4) | 14(3) | 4(3) | 2(3) | 13(3) |

Приложение 6. Порошковая рентгенограмма синтеза № 6 (таблица 26, раздел 2.2.5) (зеленая) и пиковая рентгенограмма CsIO_3 (красная) (PDF 30-345).



Приложение 7. Электронное изображение кристаллов из синтеза 3, подвергнутых элементному анализу.

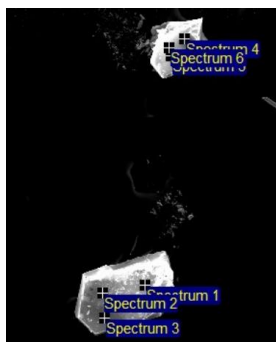


Таблица 1. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образцов, представленных на рисунке.

| Спектр | O | I | Cs | Ce |
|-------------|-------|-------|------|------|
| Спектр 1 | 58.44 | 28.48 | 8.23 | 4.86 |
| Спектр 2 | 59.92 | 27.39 | 8.24 | 4.45 |
| Спектр 3 | 54.95 | 30.73 | 9.23 | 5.09 |
| Спектр 4 | 58.91 | 28.27 | 8.00 | 4.82 |
| Спектр 5 | 60.53 | 27.58 | 7.67 | 4.23 |
| Спектр 6 | 56.83 | 29.78 | 8.37 | 5.02 |
| Среднее | 58.26 | 28.70 | 8.29 | 4.75 |
| Ст. отклон. | 2.07 | 1.31 | 0.52 | 0.34 |

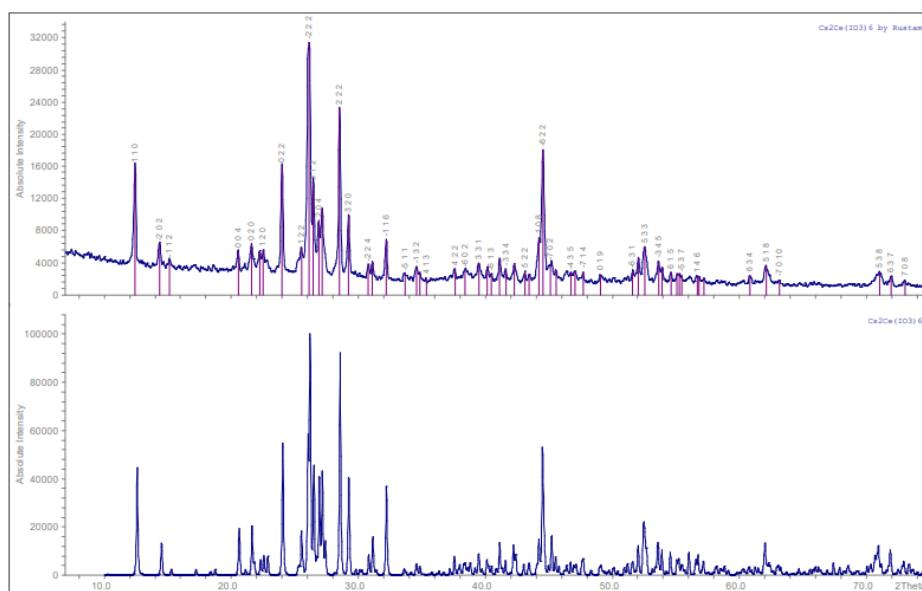
Приложение 8. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

| | x | y | z | U(eq) |
|------|---------|----------|---------|-------|
| Ce | 0 | 329(1) | 2500 | 9(1) |
| I(1) | 1242(1) | 129(1) | 1081(1) | 11(1) |
| I(2) | 3574(1) | 2777(1) | 942(1) | 12(1) |
| I(3) | 1354(1) | 2752(1) | 4304(1) | 13(1) |
| Cs | 1488(1) | 5224(1) | 1948(1) | 30(1) |
| O(1) | 1344(1) | 1360(2) | 1955(1) | 16(1) |
| O(2) | 729(1) | 2308(2) | 3295(1) | 19(1) |
| O(3) | 3693(1) | 3643(2) | 1916(1) | 18(1) |
| O(4) | 4149(2) | 851(2) | 1215(2) | 29(1) |
| O(5) | 273(1) | -1064(2) | 1393(1) | 16(1) |
| O(6) | 408(2) | 2095(3) | 4768(2) | 35(1) |
| O(7) | 2282(1) | 2252(2) | 765(1) | 21(1) |
| O(8) | 2222(1) | -1276(2) | 1395(1) | 21(1) |
| O(9) | 2133(2) | 971(2) | 4511(1) | 27(1) |

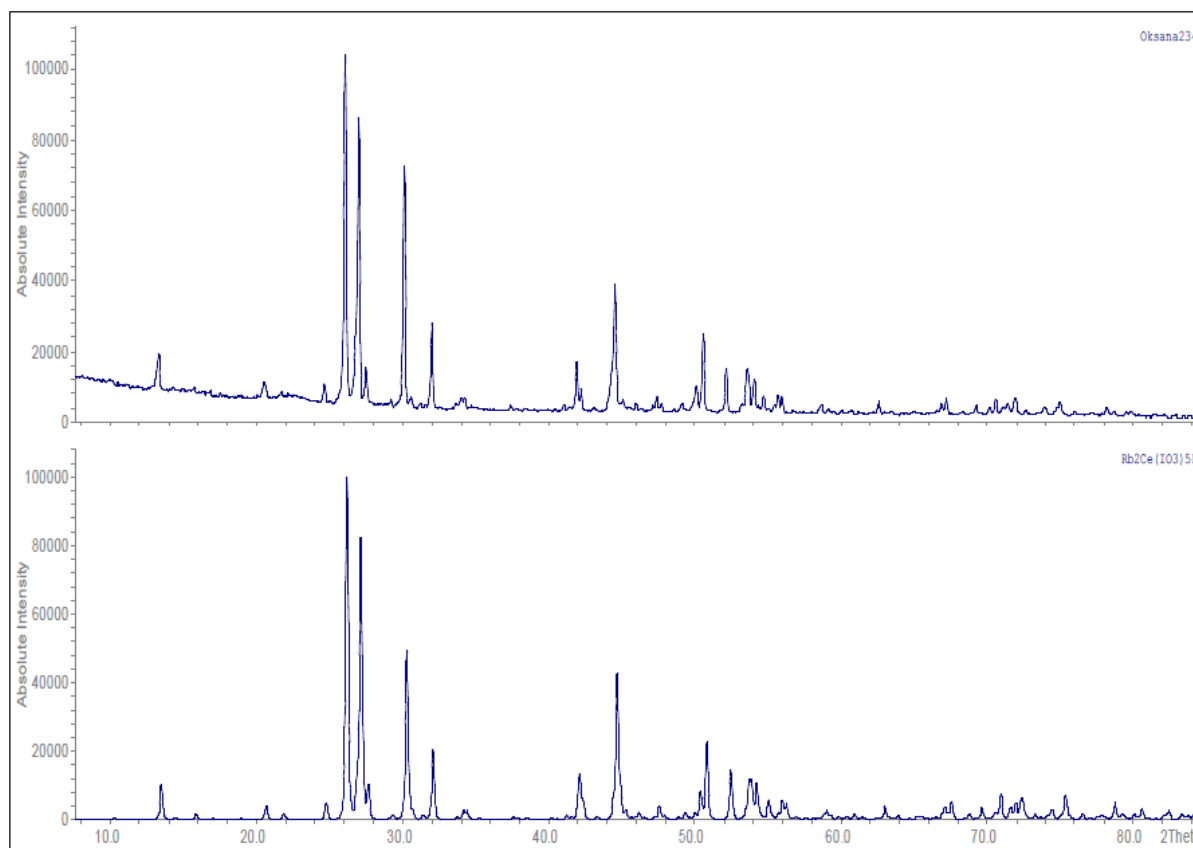
Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ce | 10(1) | 10(1) | 8(1) | 0 | 1(1) | 0 |
| I(1) | 10(1) | 13(1) | 11(1) | 0(1) | 4(1) | 0(1) |
| I(2) | 13(1) | 12(1) | 11(1) | -2(1) | 3(1) | -4(1) |
| I(3) | 16(1) | 12(1) | 10(1) | 0(1) | 1(1) | -3(1) |
| Cs | 27(1) | 24(1) | 37(1) | -1(1) | 3(1) | 2(1) |
| O(1) | 19(1) | 18(1) | 12(1) | -4(1) | 5(1) | -3(1) |
| O(2) | 23(1) | 20(1) | 12(1) | -4(1) | -2(1) | -4(1) |
| O(3) | 18(1) | 25(1) | 12(1) | -6(1) | 5(1) | -8(1) |
| O(4) | 28(1) | 12(1) | 44(1) | -1(1) | 2(1) | -1(1) |
| O(5) | 14(1) | 17(1) | 17(1) | -4(1) | 8(1) | -5(1) |
| O(6) | 36(1) | 46(1) | 29(1) | -1(1) | 18(1) | -15(1) |
| O(7) | 15(1) | 28(1) | 18(1) | -1(1) | 2(1) | -12(1) |
| O(8) | 16(1) | 21(1) | 28(1) | 5(1) | 8(1) | 7(1) |
| O(9) | 34(1) | 15(1) | 26(1) | 2(1) | -7(1) | 5(1) |

Приложение 9. Сравнение порошкограммы растертого образца из опыта 3 (табл. 26, раздел 2.2.5) и рентгенограммы, рассчитанной на основе монокристаллических данных для $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_6$.



Приложение 10. Порошковая рентгенограмма отобранных вручную оранжевых кристаллов (верхний рисунок) и смоделированная картина, полученная в результате уточнения структуры $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$ на основе данных по монокристаллу (нижний рисунок).



Приложение 11. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Ce(1) | 10000 | 4531(1) | 6240(1) | 14(1) |
| Rb(1) | 5000 | 5023(3) | 3499(1) | 18(1) |
| Rb(2) | 10000 | -331(3) | 6034(1) | 18(1) |
| I(1) | 7628(1) | 2487(2) | 4743(1) | 27(1) |
| I(2) | 10000 | 4692(2) | 8666(1) | 15(1) |
| I(3) | 7346(1) | 2128(1) | 7315(1) | 14(1) |
| O(1) | 8360(20) | -530(30) | 4739(18) | 21(4) |
| O(1') | 8250(20) | 200(30) | 4782(17) | 21(4) |
| O(2) | 8752(9) | 3259(12) | 5405(6) | 24(2) |
| O(3) | 8445(9) | 2909(11) | 3879(5) | 20(2) |
| O(4) | 8760(9) | 3245(11) | 8596(6) | 20(2) |
| O(5) | 10000 | 5545(15) | 7671(7) | 16(3) |
| O(6) | 6576(8) | 1383(11) | 6432(5) | 19(2) |

| | | | | |
|------|---------|----------|---------|-------|
| O(7) | 6686(8) | 4146(10) | 7315(5) | 20(2) |
| O(8) | 8812(8) | 2589(12) | 6906(5) | 18(2) |
| F(1) | 10000 | 6250(12) | 5257(6) | 21(2) |

Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{IO}_3)_5\text{F}$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ce(1) | 14(1) | 14(1) | 15(1) | -1(1) | 0 | 0 |
| Rb(1) | 18(1) | 18(1) | 19(1) | 0(1) | 0 | 0 |
| Rb(2) | 18(1) | 17(1) | 18(1) | 0(1) | 0 | 0 |
| I(1) | 31(1) | 34(1) | 14(1) | -1(1) | -1(1) | -19(1) |
| I(2) | 15(1) | 15(1) | 14(1) | 1(1) | 0 | 0 |
| I(3) | 15(1) | 13(1) | 15(1) | 0(1) | 0(1) | -1(1) |
| O(1) | 20(7) | 18(10) | 27(7) | 5(11) | -4(5) | 7(9) |
| O(1') | 20(7) | 18(10) | 27(7) | 5(11) | -4(5) | 7(9) |
| O(2) | 26(6) | 28(5) | 19(4) | 1(4) | -3(4) | -10(4) |
| O(3) | 23(6) | 24(5) | 13(4) | -1(4) | 6(4) | 1(4) |
| O(4) | 23(6) | 20(5) | 18(4) | 3(4) | -2(4) | -2(4) |
| O(5) | 15(7) | 20(6) | 14(6) | 2(5) | 0 | 0 |
| O(6) | 21(5) | 21(5) | 15(4) | -3(3) | 0(3) | -3(4) |
| O(7) | 21(5) | 13(4) | 25(5) | -4(4) | -1(4) | 4(3) |
| O(8) | 11(5) | 20(5) | 22(4) | -2(4) | 7(4) | -1(4) |
| F(1) | 28(7) | 13(5) | 21(5) | 2(4) | 0 | 0 |

Приложение 12. Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$.

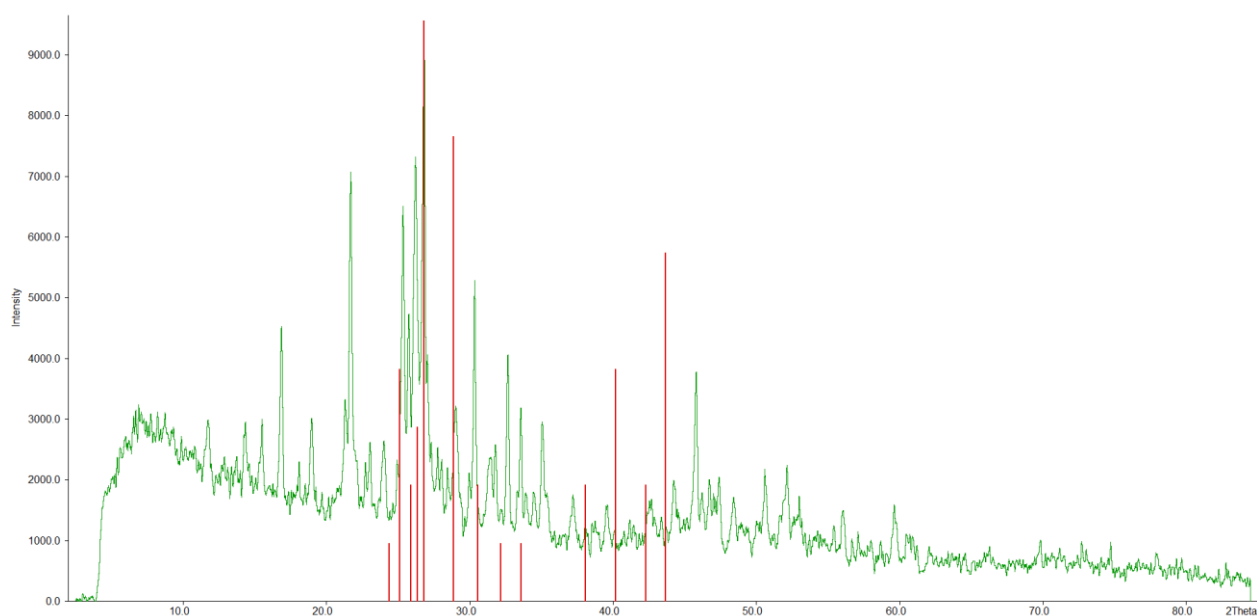
| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Sm(1) | 8170(1) | 2342(1) | 3607(1) | 8(1) |
| I(4) | 9684(1) | 7345(1) | 3627(1) | 8(1) |
| I(3) | 7980(1) | 8157(1) | 5564(1) | 8(1) |
| I(2) | 4499(1) | 3607(1) | 2314(1) | 9(1) |
| I(1) | 6494(1) | 1673(1) | 598(1) | 8(1) |
| O(13) | 7784(6) | 997(8) | 67(5) | 10(1) |
| O(32) | 6827(6) | 8984(8) | 6258(5) | 12(1) |
| O(22) | 4458(6) | 2863(8) | 1071(5) | 12(1) |
| O(31) | 9511(6) | 7996(8) | 6679(5) | 11(1) |
| O(11) | 6053(6) | -508(8) | 927(5) | 13(1) |
| O(33) | 8240(6) | 10350(8) | 5139(5) | 12(1) |
| O(42) | 9743(6) | 7247(8) | 4951(5) | 10(1) |

| | | | | |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| O(43) | 8745(5) | 5323(8) | 3222(5) | 10(1) |
| O(41) | 8347(6) | 8981(8) | 3210(5) | 12(1) |
| O(23) | 6246(6) | 4307(8) | 2939(5) | 13(1) |
| O(12) | 7681(6) | 2333(8) | 1834(5) | 12(1) |
| O(21) | 3954(6) | 5910(8) | 1931(6) | 14(2) |

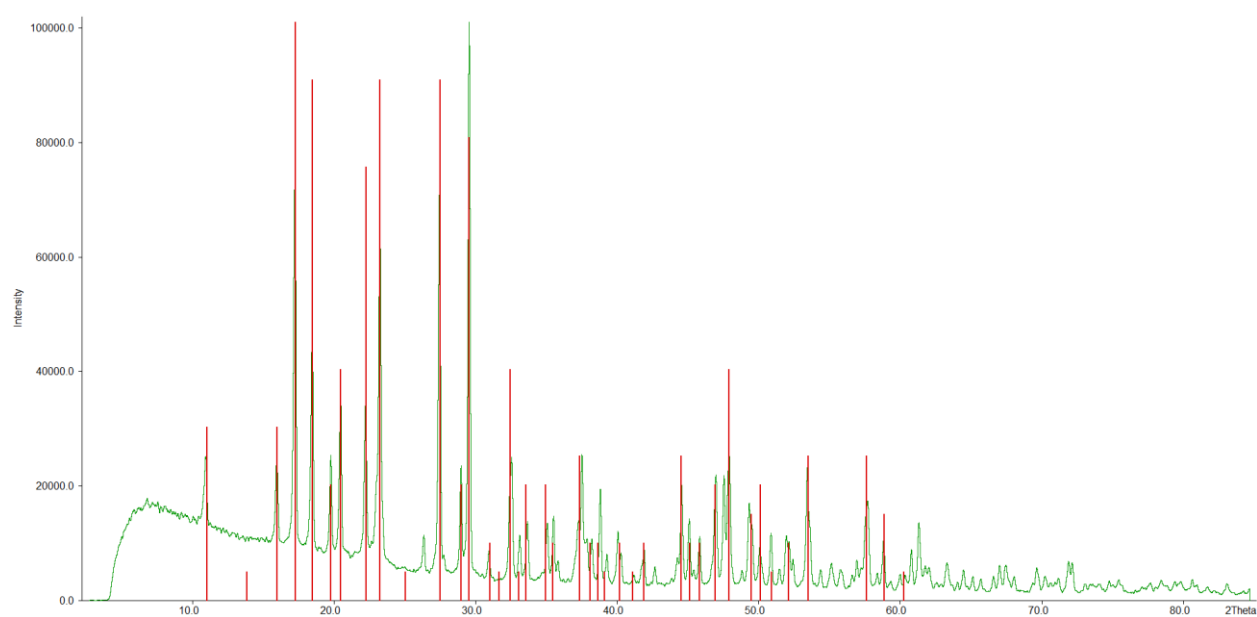
Таблица 2. Анизотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Sm}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$.

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{23} | U^{13} | U^{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm(1) | 6(1) | 8(1) | 9(1) | 0(1) | 1(1) | 0(1) |
| I(4) | 7(1) | 8(1) | 9(1) | 0(1) | 2(1) | 0(1) |
| I(3) | 7(1) | 8(1) | 9(1) | 0(1) | 2(1) | 0(1) |
| I(2) | 7(1) | 8(1) | 10(1) | 0(1) | 2(1) | 0(1) |
| I(1) | 8(1) | 8(1) | 9(1) | 1(1) | 2(1) | 0(1) |
| O(13) | 10(2) | 11(2) | 10(2) | -1(1) | 4(1) | 0(1) |
| O(32) | 10(3) | 9(3) | 16(4) | 0(3) | 5(3) | 0(3) |
| O(22) | 6(3) | 9(3) | 15(4) | -3(3) | -2(3) | -1(2) |
| O(31) | 7(3) | 16(3) | 9(4) | -9(3) | 2(3) | 0(2) |
| O(11) | 13(3) | 15(3) | 9(4) | 4(3) | 2(3) | 0(3) |
| O(33) | 17(3) | 3(3) | 15(4) | 2(3) | 6(3) | 2(2) |
| O(42) | 7(3) | 8(3) | 12(4) | -5(3) | 1(3) | -1(2) |
| O(43) | 8(3) | 7(3) | 14(4) | 2(3) | 1(3) | 3(2) |
| O(41) | 12(3) | 13(3) | 8(4) | 2(3) | 0(3) | 2(3) |
| O(23) | 15(3) | 10(3) | 15(4) | 3(3) | 6(3) | 4(3) |
| O(12) | 12(3) | 10(3) | 10(4) | -5(3) | 0(3) | -4(3) |
| O(21) | 9(3) | 8(3) | 24(4) | -2(3) | 5(3) | -2(2) |

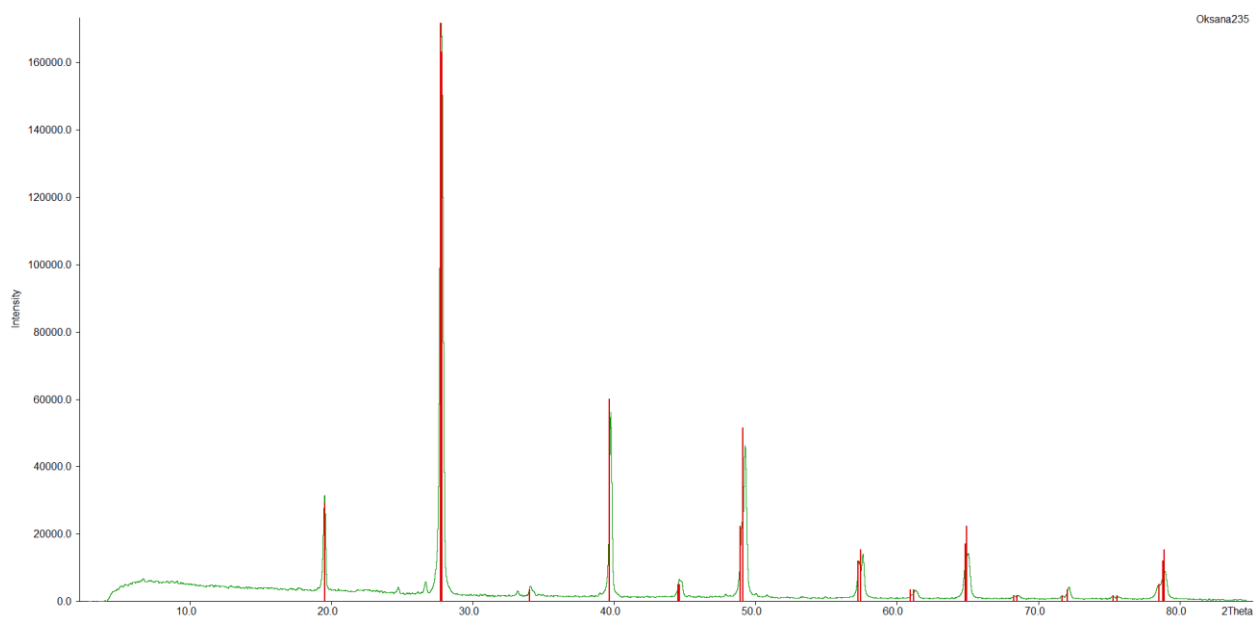
Приложение 13. Порошковая рентгенограмма образца из синтеза № 3 (таблица 23, пункт 2.2.3) (зеленая) и штриховая рентгенограмма $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3$ (красная) (PDF 29-919).



Приложение 14. Порошковая рентгенограмма синтеза № 5 (таблица 29, пункт 2.2.6) (зеленая) и пиковая рентгенограмма Na_2HfF_6 (красная) (PDF 18-1218).



Приложение 15. Порошковая рентгенограмма синтеза № 4 (таблица 29, пункт 2.2.6) (зеленая) и пиковая рентгенограмма RbIO₃ (красная) (PDF 30-1068).



Приложение 16. Таблица 1. Кристаллографические характеристики KNHfF_5 , параметры рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры.

| | |
|--|--------------------|
| Формула | KNHfF_5 |
| Кр. система | Ромбическая |
| Пр. гр. | $P2_12_12_1$ |
| Z | 8 |
| Температура (К) | 295 |
| $a, \text{\AA}$ | 6.2843(3) |
| $b, \text{\AA}$ | 7.8063(3) |
| $c, \text{\AA}$ | 15.8286(7) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 776.51(6) |
| Размер кристалла, мм | 0.18 x 0.12 x 0.06 |
| $d_{\text{выч}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 5.348 |
| $\mu, \text{см}^{-1}$ | 27.928 |
| F(000) | 1088 |
| Полнота $2\Theta = 25.242^\circ$ | 99.8 % |
| Число измеренных отражений | 15738 |
| Число независимых отражений (Rint) | 2142 (0.0863) |
| Количество уточняемых параметров | 128 |
| $R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0364 / 0.0779 |
| $R_1 / WR_2 [\text{всех отраж}]$ | 0.0449 / 0.0802 |
| GOF | 0.958 |
| Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{\AA}^{-3} (d_{\text{min}}/d_{\text{max}})$ | -3.967 / 3.724 |

Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре KNHfF_5 .

| Связь | Длина, \AA | Связь | Длина, \AA |
|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| Hf(1)-F(5) | 1.996(12) | Hf(2)-F(4) | 1.982(11) |
| Hf(1)-F(8) | 2.012(11) | Hf(2)-F(6) | 1.993(11) |
| Hf(1)-F(1) | 2.098(11) | Hf(2)-F(3) | 2.105(12) |
| Hf(1)-F(7) | 2.114(7) | Hf(2)-F(7) | 2.121(8) |
| Hf(1)-F(9) | 2.121(11) | Hf(2)-F(1) | 2.128(11) |
| Hf(1)-F(10) | 2.151(10) | Hf(2)-F(10) | 2.162(11) |
| Hf(1)-F(2) | 2.171(10) | Hf(2)-F(2) | 2.160(9) |
| Hf(1)-F(3) | 2.172(10) | Hf(2)-F(9) | 2.177(10) |

| | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| K(1)-F(5) | 2.639(14) | K(2)-F(6) | 2.602(12) |
| K(1)-F(4) | 2.642(13) | K(2)-F(5) | 2.607(12) |
| K(1)-F(8) | 2.647(14) | K(2)-F(6) | 2.648(13) |
| K(1)-F(10) | 2.688(9) | K(2)-F(8) | 2.654(13) |
| K(1)-F(8) | 2.741(11) | K(2)-F(4) | 2.659(13) |
| K(1)-F(9) | 2.745(12) | K(2)-F(2) | 2.769(10) |
| K(1)-F(3) | 2.761(12) | K(2)-F(4) | 3.105(13) |
| K(1)-F(6) | 3.047(11) | K(2)-F(7) | 3.139(9) |
| K(1)-F(5) | 3.054(12) | K(2)-F(9) | 3.406(12) |
| K(1)-F(10) | 3.322(11) | | |

Благодарности

Автор изъявляет искреннюю и глубокую благодарность д.х.н. Лысенко К.А., д.х.н. Шванской Л.В., к.х.н. Тафеев В.А., к.х.н. Бердоносову П.С., д.х.н. Кузнецову А.Н., к.х.н. Халания Р.А., к.х.н. Дорофееву С.Г., к.х.н. Шаталовой Т.Б., д.х.н. Чаркину Д.О., д.ф-м.н. Стефановичу С.Ю., д.ф-м.н. Гиппиусу А.А., к.х.н. Муртазоеву А.Ф., Маханёвой А.Ю. и Полевику А.О.

Автор выражает признательность и глубочайшую благодарность коллегам лаборатории направленного неорганического синтеза, особенно к.х.н. Бердоносову П.С., за активную помощь в исследовательской деятельности.

Огромную благодарность автор изъявляет научному руководителю д.х.н. Долгих В.А. за непрерывную поддержку, ценный опыт и наставления, полученные в ходе работы на всех этапах обучения.