

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР НОВЫХ ИОДАТОВ НА ОСНОВЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ $[M(\text{IO}_3)_6]$

Реутова О.В., Белоконева Е.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, reutova.olia@yande.ru

Кристаллы многих синтетических иодатов обладают нелинейно-оптическими свойствами, с чем связан интерес к их структурным исследованиям [Hu, Mao, 2015]. Проявление свойств связано с полярным распределением в структуре зонтичных IO_3^- групп. Часто группы IO_3^- объединяются с октаэдром MO_6 и формируют блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$, где M представлен различными катионами (Ge, Sc, Fe, Ta, Li и др.) [Reutova et al., 2023]. Блоки могут быть изолированы или объединяться в цепочки, слои и каркасы. При этом блоки обладают различной собственной точечной симметрией -3 , 3 , $2/m$, m , -1 или 1 , что может служить основой для структурной классификации семейств иодатов.

Структуры иодатов $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$, $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, $\text{CsHIn}(\text{IO}_3)_6$, $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, $\text{Cs}_3[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ составлены из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ с различной симметрией [Reutova et al., 2022; Belokoneva et al., 2023; Реутова и др., 2022]. Сравнительный кристаллохимический анализ с учётом симметрии блоков позволил составить структурную классификацию иодатов. Анализ симметрии блоков важен для выявления связи структура-свойства в семействах иодатов, поскольку даже в структурах с полярной симметрией блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ могут быть псевдо-центросимметричны (рис. 1 б, в), что снижает нелинейно-оптическую активность в кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. Синтез и кристаллическая структура нового йодата $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ из структурного семейства $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $M=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ge}$) // Кристаллография. 2020. Т. 65 (3). С. 441–445.
2. Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V., Volkov A.S., Stefanovich S.Y., Maltsev V.V., Viggasina M.F. New layered nonlinear optical iodate $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$: topology-symmetry analysis and structure prediction // Cryst. Eng. Comm. 2023. V. 25. P. 4364.
3. 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.
4. 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 $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A=\text{K}, \text{Rb}$; $M=\text{Sc}, \text{In}$): topology-symmetry analysis, order-disorder and structure-properties relation // Symmetry. 2022. V. 14. P. 1699.
5. Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O. Synthesis and Structure of a New Iodate $\text{Cs}_3[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ with a Complex Framework Based on the Condensation of $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ Building Blocks // Symmetry. 2023. V. 15. P. 1777.

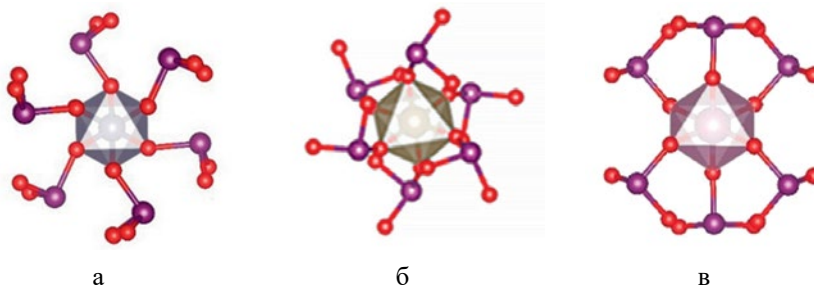


Рис. 1. Блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ различной симметрии и конфигурации:

- а)** с симметрией -3 в структурах семейства $A_nM(\text{IO}_3)_6$ ($A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{H}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$; $M=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$);
- б)** с псевдо-симметрией -3 в структуре $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$;
- в)** с псевдосимметрией $2/m$ в структурах $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ и семейства $A_3M(\text{IO}_3)_6$ с пр. гр. $P-1$ ($A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$; $M=\text{In}, \text{Tl}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$)