

РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУРНЫХ БЛОКОВ $[M(\text{IO}_3)_6]$ В СЕМЕЙСТВАХ ИОДАТОВ И НОВАЯ ТРИГОНАЛЬНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ © 2024 г. О. В. Реутова¹, Е. Л. Белоконева^{1,*}, А. С. Волков², О. В. Димитрова¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы новой структурной высокосимметричной разновидности $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$, которая кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å. Проведено кристаллохимическое сравнение с исследованной ранее триклинной модификацией. Обе структуры составлены из изолированных блоков $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$. Новая разновидность входит в семейство тригональных иодатов, изоструктурных соединению $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$. Рассмотрена локальная симметрия отдельных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{In}$ и ряд других металлов) и предложена структурная систематика семейств иодатов на основе сравнительного кристаллохимического анализа. Обсуждается влияние катионного состава и условий синтеза на симметрию и топологию кристаллических структур, а также влияние локальной симметрии отдельных блоков на физические свойства соединений.

DOI: 10.31857/S0023476124040052, EDN: XDNNAG

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование кристаллических структур новых синтетических иодатов с различным катионным составом ведутся на протяжении нескольких десятилетий и имеют прикладное значение главным образом благодаря нелинейно-оптическим свойствам кристаллов иодатов или смешанных иодатных соединений с нецентросимметричными структурами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных функциональных материалов [1–3]. Так, за последние несколько лет разными исследовательскими группами были получены и комплексно охарактеризованы новые иодаты состава $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ [4], $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [5, 6], $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ [7] и иодат-фториды $\text{K}_5(\text{W}_3\text{O}_3\text{F}_4)(\text{IO}_3)_3$ [8], $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{Sn}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$ [10], $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$ [11], α - и β - $\text{Ba}_2[\text{GaF}_4(\text{IO}_3)_2](\text{IO}_3)_3$ [12], в кристаллах которых измеренный сигнал генерации второй оптической гармоники существенно превышал сигнал от KN_2PO_4 .

Нелинейно-оптические свойства большинства иодатов определяются полярным расположением в структуре зонтичных анионных групп IO_3^- , содержащих катионы I^{5+} со стереоактивной неподеленной электронной парой. Однако известны структуры, в которых полярные анионные

группировки представлены зонтиками IO_4^{3-} [13], тетраэдрами IO_2F_2^- [14, 15] или полианионами различной конфигурации, такими как нейтральные димеры $[\text{I}_2\text{O}_5]$ в $\text{H}\text{Ba}_{2.5}(\text{IO}_3)_6(\text{I}_2\text{O}_5)$ [16], пентамеры $[\text{I}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ в $\text{REE}(\text{I}_5\text{O}_{14})$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Gd}$) [17] или фтор-содержащие тримеры $[\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3]^{2-}$ в $\text{M}_4\text{O}(\text{IO}_3)_3(\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3)\text{BF}_4$ ($M = \text{Pb}, \text{Sr}$) [18].

В структурах некоторых семейств иодатов можно выделить устойчивые блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$, состоящие из центрального октаэдра MO_6 и шести зонтичных групп IO_3^- , связанных с октаэдром общими кислородными вершинами. Одними из первых расшифрованных структур, содержащих такие блоки, были структуры нелинейно-оптических кристаллов α - LiIO_3 [19], α - $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ [20], $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [21], $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ [22], а также центросимметричного $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ [23], которые были получены еще в 1960–80-х гг. В структуре $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ были выделены изолированные блоки $[\text{Ge}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$, тогда как в остальных исследованных в то время структурах блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ объединялись в каркасы. Позднее два семейства полярных иодатов с подобными каркасами рассматривали в [24, 25]: первое представлено гексагональными соединениями (пр. гр. $P6_3$) с общей формулой $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$), второе – моноклинными (пр. гр. $P2_1$) с общей формулой $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и характеризующимися псевдогексагональной симметрией

и аналогичной топологией, что и представители первого семейства. В последующие годы было получено большое число иодатов, изоструктурных $K_2Ge(IO_3)_6$ и формирующих семейство соединений с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+$; $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt$) и описываемых пр. гр. $R\bar{3}$ [26–32], а также соединения $Sn^{2+}Sn(IO_3)_6$ [29], β - $BaTi(IO_3)_6$ [33], $(K_{0.6}Na_{0.4}Ba)In(IO_3)_6$ [34] и $Ba_3Ga_2(IO_3)_{12}$ [35] (с аналогичной структурой, но отличающиеся зарядом катионов в позициях A и M). Таким образом, общую формулу семейства соединений можно представить в виде $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$).

Иодаты с небольшими ионными радиусами щелочных катионов формируют семейство полярных гексагональных структур с общей формулой $A_2M(IO_3)_6$ ($A = Li, Na, H_3O^+$; $M = Ti, Sn, Pt$), которые характеризуются пр. гр. $P6_3$. Влияние A -катионов на симметрию структур состава $A_2M(IO_3)_6$ и вытекающие отсюда свойства кристаллов подробно обсуждали в [27, 29–31]. Структурами с фундаментальными строительными блоками $[M(IO_3)_6]$ обладают также иодаты семейств $A_3M(IO_3)_6$ ($A = K, Rb$; $M = In, Sc$) (ромбическая пр. гр. $Fdd2$ и моноклинная Pc) [7, 36, 37], $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Rb, Ag, Tl^+$; $M = In, Tl, Fe^{3+}, Mn^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$) [36, 38–41], $Aln(IO_3)_4$ ($A = Na, Ag$) (пр. гр. $P2_1/c$) [38, 40, 42] и другие родственные иодаты. Однако локальная симметрия отдельных блоков, а также симметрия и топология структур в целом могут значительно различаться для конкретных соединений внутри структурных семейств. Блоки близкой геометрии и схожей топологии с общей формулой $[M(TO_4)_6]$, где место иодатных групп занимают тетраэдры TO_4 ($T = Si, Ge, P^{5+}$), имеются в структурах NASICON-подобных фосфатов, некоторых синтетических германатов, а также силикатных минералов, таких как берилл, бенитоит, вадеит, хилаирит [43].

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования кристаллической структуры новой высокосимметричной разновидности иодата $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) по сравнению с известной низкосимметричной триклинной фазой $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$) [38]. Кроме того, в работе приведен обзор и сравнительный кристаллохимический анализ родственных иодатов со структурами на основе фундаментальных строительных блоков $[M(IO_3)_6]$, включая семейство соединений с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, (H_3O)^+, H^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$), новым членом которого является изученная тригональная модификация $Cs_2HIn(IO_3)_6$. Рассмотрена симметрия отдельных блоков $[M(IO_3)_6]$ и обсуждается влияние катионного состава и условий синтеза на симметрию и топологию структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Синтез новой структурной разновидности $Cs_2HIn(IO_3)_6$ осуществляли в среднетемпературных гидротермальных условиях в системе $In(NO_3)_3 \cdot I_2O_5 : Cs_2CO_3$, взятых в массовых соотношениях 1:6:1, что соответствовало 0.5 г (1.7 ммоль) $In(NO_3)_3$, 3 г (9 ммоль) I_2O_5 , 0.5 г (2.6 ммоль) Cs_2CO_3 . Компоненты растворяли в 20 мл дистиллированной воды и заливали в автоклав объемом 30 мл, футерованный фторопластом. Синтез проводили в течение 240 ч при $T = 280^\circ C$ и $P \sim 80$ атм. Далее автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Его содержимое промывали теплой водой несколько раз и сушили на воздухе.

В опыте получены бесцветные прозрачные кристаллы различной морфологии: крупные ограненные уплощенные октаэдры (I) и более мелкие кристаллы в форме слегка искаженных кубов (II). Обе формы были представлены как одиночными кристаллами, так и сростками. Состав, определенный методом рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе с комбинированной системой микроанализа на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM–IT500, показал присутствие In и I для I и Cs, In, I для II.

Параметры элементарных ячеек, определенные на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором на небольших прозрачных монокристаллах описанной морфологии, показали, что I представляет собой известное соединение β - $In(IO_3)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$) [25]. Фаза II обладала также тригональной ячейкой с параметрами $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å, что позволило отнести соединение к семейству известных тригональных иодатов с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$. Однако среди представителей этого семейства еще не было соединения, содержащего в составе одновременно Cs и In, что послужило основанием для его детального изучения и определения кристаллической структуры.

Рентгеноструктурное исследование. Экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Для эксперимента был выбран прозрачный монокристалл в форме искаженного куба с размерами $0.222 \times 0.194 \times 0.173$ мм. Полученные экспериментальные данные обработаны с использованием программы CrysAlis^{Pro} [44]. Структура решена прямыми методами с помощью программы SHELXS [45], что подтвердило ожидаемую модель, которая включала в себя одну частную позицию для атома In в центре инверсии, одну общую позицию для атома I и одну позицию для атома Cs на тройной оси; три атома O1–O3 занимали общие позиции в группе $R\bar{3}$. Однако в полученной формуле $Cs_2In(IO_3)_6$ не хватало

одного положительного заряда при $Z = 3$. Расчет локального баланса валентных усилий на атомах дал следующие величины: $V_{Cs} = 1.31$, $V_{In} = 3.25$, $V_I = 5.12$, $V_{O1} = 2.00$, $V_{O2} = 2.22$, $V_{O3} = 2.01$ [46, 47].

Поглощение было незначительным, и попытка ввести на него поправку с учетом огранки кристалла не улучшила итоговый результат. На картах разностного синтеза Фурье выявлен единственный пик на расстоянии $0.96 \text{ \AA}$ от O1, потенциально отвечающий атому водорода в общем положении и его статистической заселенности. Его уточнение в составе ОН-группы с атомом O1 искажало баланс валентностей на данном атоме. Более вероятным было положение H в центре инверсии с координатами $1/3, 1/6, 1/6$, что согласуется с предложенной позицией атома H в триклинном $Cs_2HIn(IO_3)_6$ [38].

Анизотропное приближение тепловых смещений всех атомов на заключительном этапе уточнения позволило получить хорошие показатели. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и межатомные расстояния — в табл. 2 и 3. Полная информация о структуре находится в базе данных CCDC (CSD) [48], депозит № 2331747. Структура визуализирована с помощью программы VESTA [49].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $Cs_2HIn(IO_3)_6$. Новая высокосимметричная модификация иодата $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) относится к большому семейству тригональных иодатов с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, H_3O^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$), также описываемых пр. гр. $R\bar{3}$ и характеризующихся наличием изолированных блоков $[M(IO_3)_6]$, состоящих из центрального октаэдра и шести зонтичных группировок IO_3 , присоединенных вершинами. Межатомные расстояния In—O в октаэдре InO_6 и I—O в зонтичных группах отвечают стандартным значениям (табл. 3). Атомы Cs по аналогии с другими щелочными и щелочноземельными катионами во всех структурах представителей данного семейства расположены между блоками с типичными межатомными расстояниями Cs—O (рис. 1a). Ранее была исследована другая структурная модификация $Cs_2HIn(IO_3)_6$ с той же формулой [38], но с более низкой симметрией $P\bar{1}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 7.873(5)$, $b = 7.918(5)$, $c = 7.938(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.877(11)^\circ$, $\beta = 98.695(6)^\circ$, $\gamma = 98.091(7)^\circ$. Параметры ячейки триклинной модификации близки к ромбоэдрическим, однако точность их определения не позволяет перейти к ромбоэдрической системе.

Проекция структур вдоль тройной оси для новой тригональной модификации $Cs_2HIn(IO_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$) и вдоль псевдотройной оси для описанной

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $Cs_2HIn(IO_3)_6$

Химическая формула	$Cs_2HIn(IO_3)_6$
M	1430.04
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}$, 3
$a, c, \text{ \AA}$	11.8999(4), 11.6513(5)
$V, \text{ \AA}^3$	1428.8(1)
$D_x, \text{ г/см}^3$	4.986
Излучение; $\lambda, \text{ \AA}$	MoK_α ; 0.71073
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	14.814
$T, \text{ К}$	293(2)
Размер образца, мм	$0.222 \times 0.194 \times 0.173$
Дифрактометр	XCalibur S (CCD-детектор)
Тип сканирования	ω
$\theta_{\max}$, град	30.589
Пределы h, k, l	$-16 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 16,$ $-13 \leq l \leq 16$
Число отражений измеренных / усредненных / независимых	4107 / 921 / 862 / 0.038
с $I \geq 1.96\sigma / R_{\text{уср}}$	
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0276P)^2 + 26.5475P]$, $P = [(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	42
R_{all}	0.0346
R, wR	0.0315, 0.0735
S	1.203
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{ э/}\text{\AA}^3$	$-2.539/0.840$
Программы	SHELXS, SHELXL

ранее триклинной модификации (пр. гр. $P\bar{1}$) с псевдоромбоэдрической ячейкой практически совпадают (рис. 1б, 1в). Проблему электронейтральности формулы как в триклинной модификации, так и в рассматриваемом случае снимали, вводя атом H, предположительно, в позицию свободного центра инверсии.

Триклинный $Cs_2HIn(IO_3)_6$ вместе с изоструктурным $Rb_2HIn(IO_3)_6$ формирует группу иодатов индия с общей формулой $A_2HIn(IO_3)_6$ ($A = Rb, Cs$) (пр. гр. $P\bar{1}$) [38]. Несмотря на различия в симметрии, структурное сходство триклинной модификации $Cs_2HIn(IO_3)_6$ с тригональной позволяет отнести группу триклинных структур к единому семейству с общей формулой $A_nM(IO_3)_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl^+, H_3O^+, Ag, Ba, Sn^{2+}$; $M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In$; $n = 1, 1.5, 2$).

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры в структуре Cs₂HIn(IO₃)₆

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экв} , Å ²
Cs	0	0	0.15978(5)	0.0185(1)
In	0	0	0.5	0.0101(2)
I	0.07339(4)	0.35971(4)	0.05340(3)	0.0170(1)
O1	0.1227(5)	0.2743(5)	−0.0427(5)	0.032(1)
O2	0.2248(5)	0.5123(4)	0.0495(4)	0.025(1)
O3	0.0968(5)	0.3020(5)	0.1892(4)	0.031(1)
H	0.3333	0.1667	0.1667	

Таблица 3. Основные расстояния между катионами и анионами в структуре Cs₂HIn(IO₃)₆

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Cs—O2 ×3	3.070(5)	I—O1	1.796(5)
Cs—O1 ×3	3.144(5)	I—O2	1.810(4)
Cs—O3 ×3	3.197(5)	I—O3	1.801(5)
Среднее Cs—O	3.137	Среднее I—O	1.802
In—O2 ×6	2.129(4)		

К настоящему времени имеются обширные сведения об иодатах, кристаллические структуры которых содержат блок $[M(\text{IO}_3)_6]$. В табл. 4 представлена систематика известных структур с учетом их симметрии и топологии, а также локальной симметрии и конфигурации отдельных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$. Иногда отдельные блоки можно описать с помощью локальных симметричных операций (центра инверсии, оси 3, плоскости *m* и других), отсутствующих в структуре в целом, однако положения атомов могут слегка их нарушать. В таких случаях применяют понятия и принципы псевдосимметрии. Ниже представлено систематическое рассмотрение структур, приведенных в табл. 4.

Тригональные структуры с пр. гр. $R\bar{3}$ и центросимметричными блоками. Семейство соединений с пр. гр. $R\bar{3}$ и общей формулой $A_nM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = K, Rb, Cs, Tl⁺, H₃O⁺, Ag, Ba, Sn²⁺; *M* = Ge, Ti, Sn⁴⁺, Pt, Zr, Mo⁴⁺, Ga, In; *n* = 1, 1.5, 2), включая группу триклинных (псевдоромбоэдрических) представителей состава $A_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Rb, Cs), содержит большое число иодатов с различными катионами (табл. 4). Все члены семейства имеют одинаковую структуру, составленную из изолированных центросимметричных блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией $\bar{3}$ (рис. 2а). Безводные иодаты α-BaTi(IO₃)₆ [50], SrSn(IO₃)₆, а также SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O, содержащий разупорядоченные атомы водорода в молекулах воды [32], кристаллизуются в той же пр. гр. $R\bar{3}$ и имеют очень близкие структуры, составленные из изолированных блоков с симметрией $\bar{3}$. Однако они не входят в данное семейство,

так как конфигурации блоков в них различаются (рис. 2б, 2в). В структурах α-BaTi(IO₃)₆, SrSn(IO₃)₆ одинаковая конфигурация блоков, и эти соединения могут быть объединены в отдельное семейство $AM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Ba, Sr; *M* = Ti, Sn) (табл. 4), тогда как конфигурация блока в соединении SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O не встречается среди описанных иодатов и не позволяет включить его ни в одно из предложенных семейств.

В семействе структур без дополнительных *A*-катионов с общей формулой $M(\text{IO}_3)_3$ (*M* = In, Sc, Tl) (пр. гр. $R\bar{3}$) (табл. 4) блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии $\bar{3}$ имеют немного другую конфигурацию (рис. 2г), но в отличие от рассмотренных структур с симметрией $R\bar{3}$ не изолированы, а связаны в слой через общие IO₃-группы (рис. 2д).

Тригональные структуры с пр. гр. $R\bar{3}$ и ацентричными блоками. К описанным выше семействам $A_nM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = K, Rb, Cs, Tl⁺, (H₃O)⁺, Ag, Ba, Sn²⁺; *M* = Ge, Ti, Sn⁴⁺, Pt, Zr, Mo⁴⁺, Ga, In; *n* = 1, 1.5, 2), $AM(\text{IO}_3)_6$ (*A* = Ba, Sr; *M* = Ti, Sn), а также водному иодату SrTi(IO₃)₆ · 2H₂O (пр. гр. $R\bar{3}$) достаточно близки водные иодаты BaGe(IO₃)₆ · H₂O [31] и BaTi(IO₃)₆ · 0.5H₂O [50], кристаллизующиеся в полярной пр. гр. $R\bar{3}$ (табл. 4). Конфигурация блоков в этих структурах различна, что не позволяет объединить их в семейство, но в обоих случаях точечная симметрия блока характеризуется осью 3, а центр инверсии отсутствует (рис. 3а, 3б). В структуре BaGe(IO₃)₆ · H₂O иодатные группы IO₃ расположены полярно, с чем связано проявление нелинейно-оптических свойств в кристаллах этого

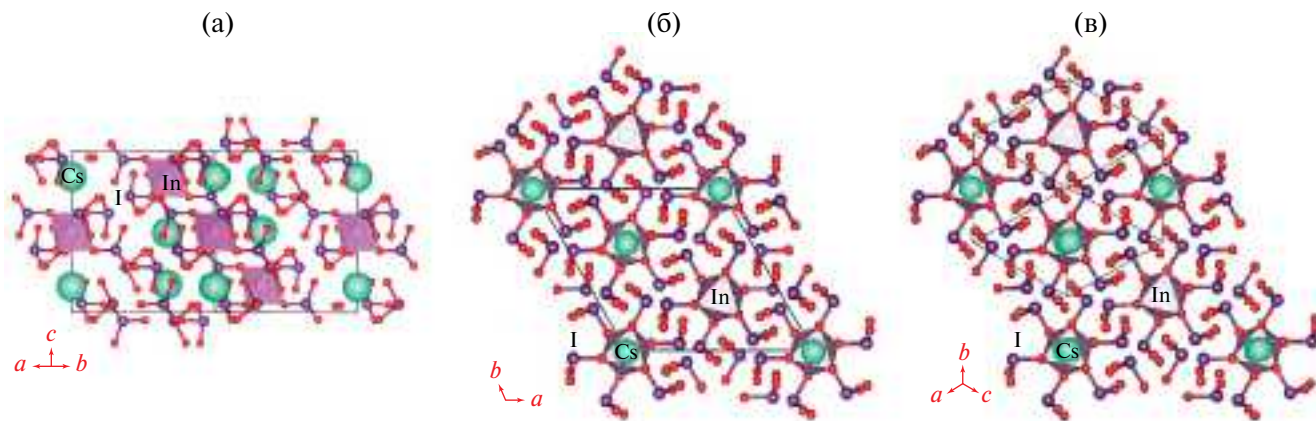


Рис. 1. Проекция структуры: боковая $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ (а); тригонального $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ вдоль тройной оси (б); триклинного $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ вдоль тройной оси псевдоромбоэдрической ячейки (в).

соединения. Соединение $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, несмотря на полярную пр. гр. $R3$ и нецентросимметричное расположение иодатных групп в блоках $[\text{Ti}(\text{IO}_3)_6]$, дает лишь незначительный сигнал генерации второй гармоники. Это можно объяснить наличием в структуре локальных псевдоцентров инверсии, связывающих между собой две независимые позиции $\text{Ti}1$ и $\text{Ti}2$, вследствие чего дипольные моменты групп IO_3 в противоположных блоках оказываются скомпенсированными. Центр инверсии нарушен полярным расположением молекул H_2O , в которых два атома H, как и в других упомянутых выше водных иодатах, статистически заселяют три возможные позиции вследствие расположения атома O на тройной оси.

Тригональные структуры с псевдоцентросимметричными блоками. В некоторых случаях блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах имеют собственную, локальную псевдосимметрию, которая может быть выше симметрии всей структуры. Так, в структуре полученного недавно иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ [51], несмотря на ацентричную пр. гр. $P31c$, имеются изолированные центросимметричные блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{3}$ (рис. 4а). Центр инверсии в них является локальным псевдоэлементом симметрии. Блоки в структуре располагаются на одном уровне, а на другом уровне находятся изолированные группы IO_3 (также связанные псевдоцентром инверсии) и один из атомов Cs, нарушающий псевдоцентр инверсии (рис. 4в). Похожая ситуация наблюдается в структуре $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$, пр. гр. $R3$ [37], где точечная симметрия блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ также отвечает точечной группе с псевдоцентром инверсии, отсутствующим как элемент симметрии во всей структуре (рис. 4б). Особенностью структуры $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ является соединение блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ в каркас, в полостях которого расположены атомы K и Cl (рис. 4г).

Структура $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ (пр. гр. $P2_1$) [4] достаточно близка по топологии к структуре упомянутого выше $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$: в ней изолированные блоки $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии 1 (рис. 5а) и катионы Cs расположены послойно на одном уровне и размножены псевдоцентрами инверсии, тогда как на другом уровне находятся две независимые изолированные IO_3 -группы, размещение одной из которых нарушает центросимметричность всей структуры (рис. 5б). Расположение NbO_6 -октаэдров (без учета IO_3 -групп) и атомов Cs подчиняется псевдотройной оси, что роднит структуру с тригональной $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$.

Гексагональные структуры с пр. гр. $P6_3$ и ацентричными блоками. Ацентричные блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной группой симметрии 3 и конфигурацией, показанной на рис. 6а, были впервые описаны в структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ [19]. Эти блоки составляют основу структур семейств гексагональных иодатов с общими формулами $A_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$), $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) (пр. гр. $P6_3$), а также семейства псевдогексагональных иодатов с общей формулой $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) и пр. гр. $P2_1$ (табл. 4), где центральный октаэдр в блоках может быть слегка искаженным.

В кристаллической структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ и структурах семейства $A_2\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$) блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ связаны общей гранью октаэдра и образуют одномерные стержни (рис. 6б, 6в), тогда как в структурах семейств $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) без щелочных катионов блоки формируют трехмерный каркас, объединяясь через общие группы IO_3 (рис. 6г). Структура $\alpha\text{-LiIO}_3$ также представляет собой каркас, но из одномерных стержней, связанных общими группами IO_3^- , а не отдельных блоков.

Таблица 4. Представители различных структурных семейств иодатов с блоками $[M(IO_3)_6]$, а также родственные им иодаты, не включенные в семейства

Семейство	Формула	Пр. гр.	Точечная симметрия блока, степень соединения	Литература
$A_nM(IO_3)_6$ $A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl^+, H_3O^+, Ba, Sn^{2+};$ $M = Ge, Sn, Ti, Zr, Pt, Mo^{4+}, Ga, In;$ $n = 1, 1.5, 2$	$K_2Ge(IO_3)_6$ $Rb_2Ge(IO_3)_6$ $Cs_2Ge(IO_3)_6$ $K_2Ti(IO_3)_6$ $Rb_2Ti(IO_3)_6$ $Cs_2Ti(IO_3)_6$ $Tl_2Ti(IO_3)_6$ $Ag_2Ti(IO_3)_6$ $(H_3O)_2Ti(IO_3)_6$ $\beta-BaTi(IO_3)_6$ $Na_2Pt(IO_3)_6$ $K_2Pt(IO_3)_6$ $Rb_2Pt(IO_3)_6$ $Cs_2Pt(IO_3)_6$ $\beta-(H_3O)_2Pt(IO_3)_6$ $K_2Sn(IO_3)_6$ $Rb_2Sn(IO_3)_6$ $Cs_2Sn(IO_3)_6$ $Sn^{2+}Sn(IO_3)_6$ $Rb_2Zr(IO_3)_6$ $Cs_2Zr(IO_3)_6$ $Rb_2Mo(IO_3)_6$ $Ba_3Ga_2(IO_3)_{12}$ $(K_{0.6}Na_{0.4}Ba)In(IO_3)_6$ $Cs_2HIn(IO_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолированный блок	[23] [31] [27] [28] [32] [33] [30] [29] [26] [35] [34] настоящая работа
$A_2HIn(IO_3)_6$ $A = Rb, Cs$	$Cs_2HIn(IO_3)_6$ $Rb_2HIn(IO_3)_6$	$P\bar{1}$	$\bar{3}$ (псевдо) изолированный блок	[38]
$AM(IO_3)_6$ $A = Ba, Sr;$ $M = Ti, Sn$	$\alpha-BaTi(IO_3)_6$ $SrSn(IO_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолированный блок	[50] [32]
—	$SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$	$R\bar{3}$		[32]
—	$BaTi(IO_3)_6 \cdot 0.5H_2O$	$R3$	3 изолированный блок	[50] [31]
—	$BaGe(IO_3)_6 \cdot H_2O$		$\bar{3}$ (псевдо) каркас	[37]
—	$KSc(IO_3)_3Cl$	$P31c$	$\bar{3}$ (псевдо) изолированный блок	[53]
—	$Cs_3Ta(IO_3)_8$	$P2_1$	1 изолированный блок	[4]
—	$(H_3O)HCs_2Nb(IO_3)_9$			
$M(IO_3)_3$ $M = In, Sc, Tl$	$\beta-In(IO_3)_3$ $Sc(IO_3)_3$ $Tl(IO_3)_3$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ слой	[25] [51] [52]
—	$\alpha-LiIO_3$	$P6_3$	3 каркас	[19]

Таблица 4. Окончание

Семейство	Формула	Пр. гр.	Точечная симметрия блока, степень соединения	Литература
$M(\text{IO}_3)_3$ $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$	$\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{IO}_3)_3$	$P6_3$	3 каркас	[54] [25]
$M(\text{IO}_3)_2$ $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{IO}_3)_2$	$P2_1$	3 (псевдо) каркас	[20] [22] [24]
$A_2M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+;$ $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$	$\text{Li}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$ $\alpha\text{-(H}_3\text{O)}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$	$P6_3$	3 стержни	[27] [29] [30]
$\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ $M = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$	$\text{LiMg}(\text{IO}_3)_3$ $\text{LiCd}(\text{IO}_3)_3$ $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$	$P6_3$	3 каркас	[6] [5]
—	$\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1$	3 (псевдо) каркас	[55]
—	$\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$			[56]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{K}, \text{Rb};$ $M = \text{In}, \text{Sc}$	$\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$	$Fdd2$ Pc	$2/m$ (псевдо) изолированный блок m (псевдо) изолированный блок	[36] [37] [7]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}^+;$ $M = \text{In}, \text{Tl}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$	$\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Tl}_3^{3+}\text{Tl}^{3+}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$	$P\bar{1}$	$2/m$ (псевдо) изолированный блок	[36] [38] [39] [55] [40] [41]
$A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ $A = \text{Na}, \text{Ag}$	$\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (другой политип)	$P2_1/c$	1 цепочки $\bar{1}$, цепочки	[40] [38] [42]
$\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ $M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$	$\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ $\text{AgMn}^{3+}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	1 цепочки	[40] [41]
—	$\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	$\bar{1}$, цепочки	[10]
—	$\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$			[38]
—	$\text{AgMn}^{2+}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1/c$	1 каркас из димеров	[41]
—	$\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$		$\bar{1}$ и 1 каркас из цепочек	[57]

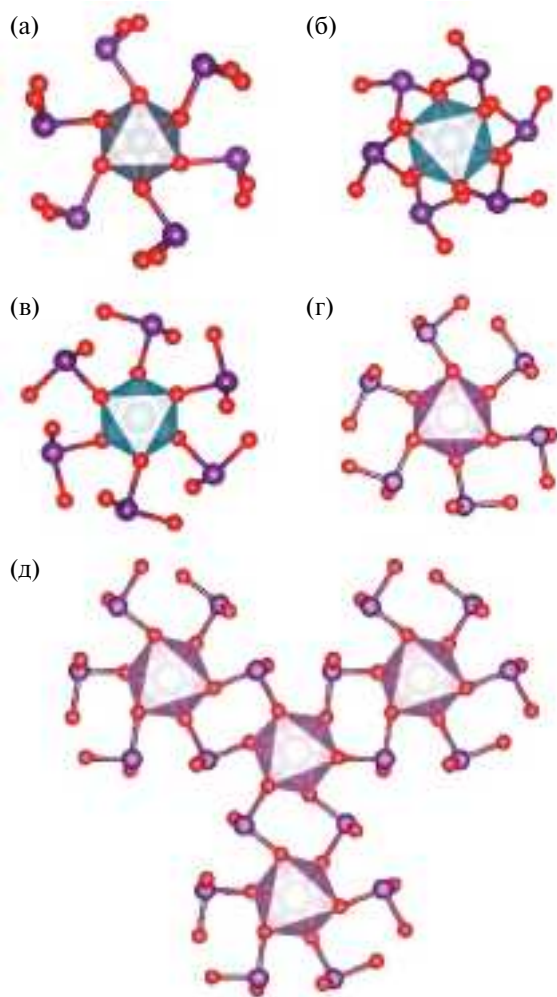


Рис. 2. Центросимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией с различной конфигурацией в структурах иодатов семейства $A_nM(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}; M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$) (а); $A_4M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}; M = \text{Ti}, \text{Sn}$) (б); $\text{SrTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в); $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Tl}$) (г); $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Tl}$) – соединение блоков в слой (д).

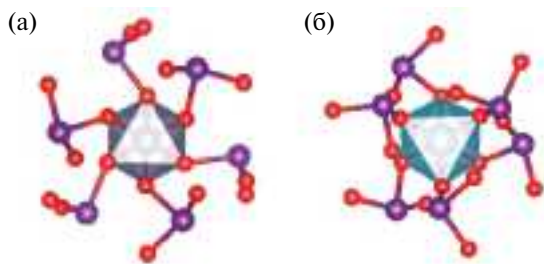


Рис. 3. Ацентричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}$) с точечной симметрией 3 в структурах водных иодатов $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (б).

В структурах семейства $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) имеются блоки двух типов с одинаковой конфигурацией, но разными катионами в октаэдре – $[M(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$. Литиевые блоки формируют стержни, аналогичные стержням в структурах $\alpha\text{-LiIO}_3$ и $A_2M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O}^+; M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}$), а расположение $[M(\text{IO}_3)_6]$ -блоков представляет собой “вырезку” из каркаса структур $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$). Таким образом, каркасные структуры семейства $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) являются комбинацией каркасов типа $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$) и $\alpha\text{-LiIO}_3$ (рис. 6д).

Для $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ известна также другая полиморфная разновидность (пр. гр. $P2_1$), где блоки $[\text{Zn}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ совместно формируют каркас, аналогичный структурам $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), но с чередующимися блоками (рис. 6е). Каркас той же топологии, составленный из чередующихся блоков $[\text{Al}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$, наблюдается в структуре $\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P2_1$) [56], однако чередование блоков в структурах $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ и $\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$ различно. Все представленные выше иодаты с симметрией $P6_3$ и $P2_1$ обладают полярными структурами и в значительной степени проявляют нелинейно-оптические свойства.

Семейства структур с псевдосимметричными блоками $2/m$ и m . Изолированные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{In}, \text{Sc}$) с заметно отличающейся от описанных выше конфигурацией представлены в структурах семейства $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}; M = \text{In}, \text{Sc}$), членами которого являются $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $Fdd2$), а также политипные разновидности $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. Pc) (табл. 4). В структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ имеют локальный псевдоцентр инверсии и характеризуются точечной группой симметрии $2/m$ (рис. 7а, 7б), зонтичные группы IO_3 в блоке $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ разупорядочены, и позиции атомов I статистически заселены. Блок $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ацентричен и характеризуется зеркальной плоскостью псевдосимметрии m (рис. 7в). Такая конфигурация может быть получена путем выбора только одной из статистически заселенных позиций атомов I в блоках $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ структуры $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $Fdd2$), что подробно обсуждали в [7]. Вследствие наличия локального псевдоцентра инверсии в блоках $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ сигнал генерации второй гармоники в кристаллах этих соединений не слишком высокий [36, 37], несмотря на полярную пр. гр. $Fdd2$. Кристаллы $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ с различающимися симметрией и конфигурацией ацентричными блоками обладают более выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

Изолированные блоки с точечной группой псевдосимметрии $2/m$ (рис. 7а) имеются также в кристаллических структурах семейства триклинных иодатов (пр. гр. $P\bar{1}$) с общей формулой $A_3M(\text{IO}_3)_6$

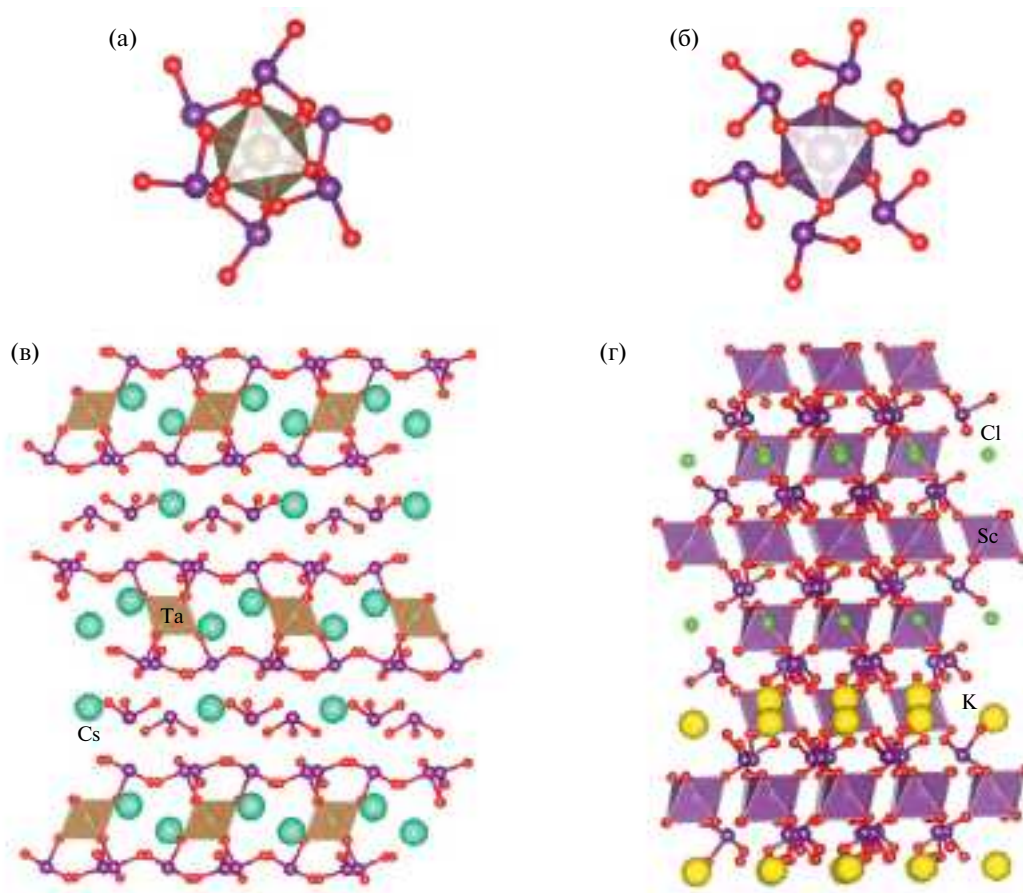


Рис. 4. Блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной псевдосимметрией $\bar{3}$ в структурах $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ (а) и $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ (б) соответственно, боковые проекции структур $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ (в) и $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ (г).

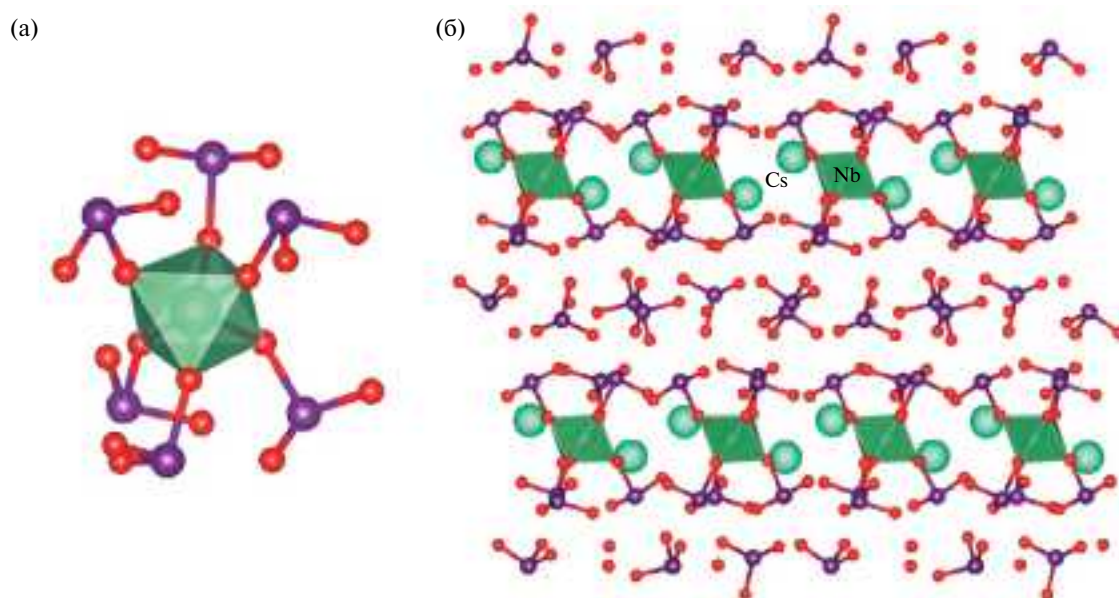


Рис. 5. Блок $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией 1 в псевдотригональной структуре $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ (а); проекция структуры $(\text{H}_3\text{O})\text{HCS}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ на плоскость ac (б).

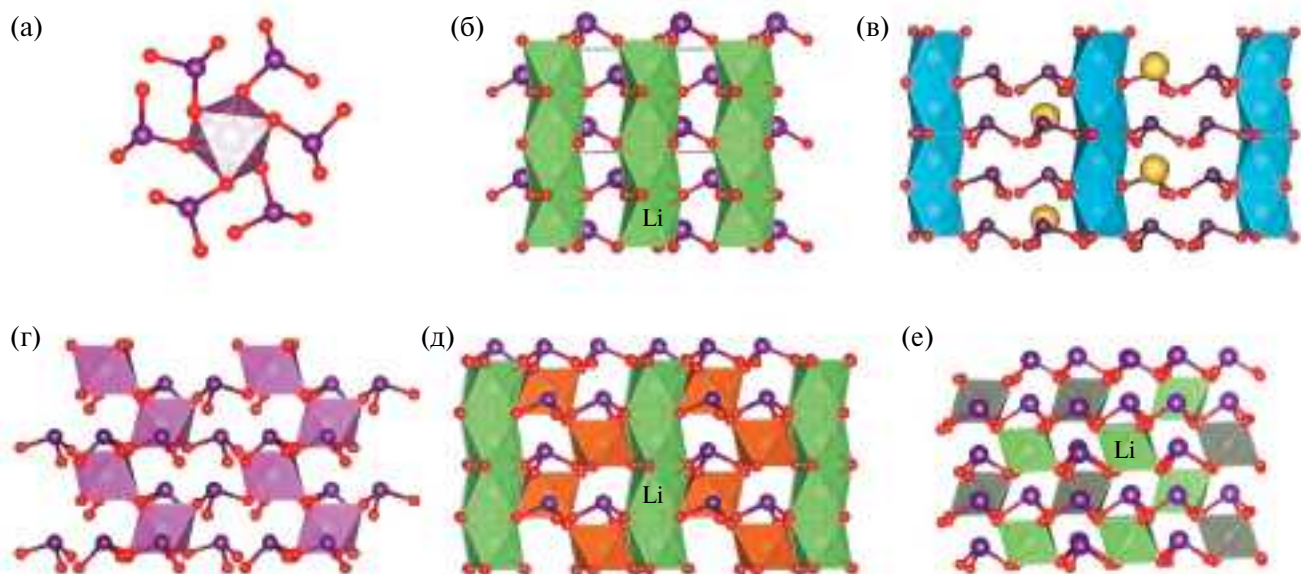


Рис. 6. Конфигурация ацентричного блока $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Li, Ti, Sn, Pt, Al, Cr, Fe}^{3+}, \text{Ga, In, Mg, Mn}^{2+}, \text{Zn, Cd, Co, Ni, Cu}^{2+}$) с точечной симметрией 3 в структурах гексагональных (пр. гр. $P6_3$) и псевдогексагональных (пр. гр. $P2_1$) иодатов (а); стержни из блоков $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в каркасе в $\alpha\text{-LiIO}_3$ (б); стержни из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейства $A_2M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Li, Na, H}_3\text{O}^+$; $M = \text{Ti, Sn, Pt}$) (в); каркас из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейств $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Al, Cr, Fe}^{3+}, \text{In, Ga}$) и $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Mg, Zn, Co, Ni, Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) (г); каркас из блоков $[M(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейства $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Mg, Zn, Cd}$) (д); каркас из чередующихся блоков $[\text{Zn}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Li}(\text{IO}_3)_6]$ в структуре $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P2_1$) (е).

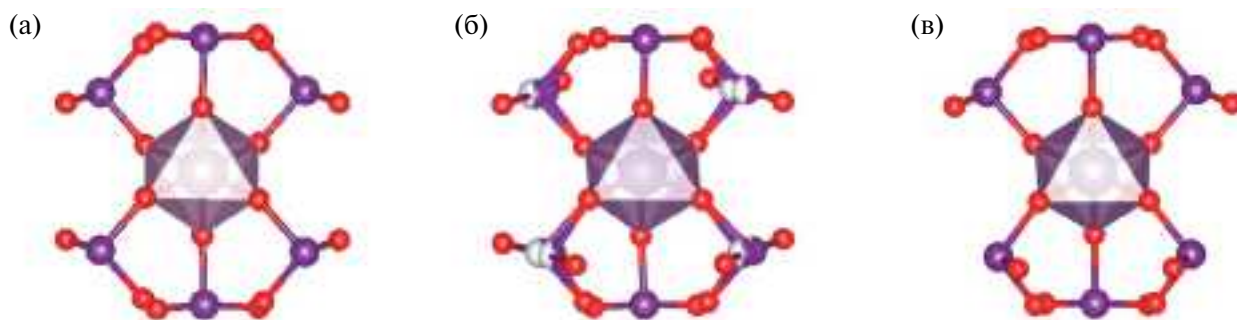


Рис. 7. Блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ с псевдосимметрией $2/m$ в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и семействах $A_3M(\text{IO}_3)_3$ ($A = \text{Na, K, Rb, Ag, Tl}^+$; $M = \text{In, Tl, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (а); $2/m$ в $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (б); m в $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (в).

($A = \text{Na, K, Rb, Ag, Tl}^+$; $M = \text{In, Tl, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (табл. 4). Однако расположение блоков и A -катионов в их структурах заметно отличается от структур с симметрией $Fdd2$. Центр инверсии в блоках $[M(\text{IO}_3)_6]$ в данном случае истинный, тогда как плоскость m и ось 2 являются элементами псевдосимметрии.

Семейства структур с соединенными блоками низкой симметрии. Низкосимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn, In, Ga, Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) с точечными группами симметрии $\bar{1}$ или 1 присутствуют в структурах семейств $A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{Na, Ag}$) (пр. гр. $P2_1/c$),

$\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga, Mn}^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$), родственных иодатов $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P\bar{1}$), а также в $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$) и $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) (табл. 4).

В структурах иодатов, принадлежащих семейству $A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ ($A = \text{Na, Ag}$), несмотря на общую пр. гр. $P2_1/c$, имеются различия в конфигурации и симметрии блоков: в структурах обеих модификаций $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ блоки $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ центросимметричны (рис. 8а), тогда как в структуре $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ центр инверсии в блоках отсутствует (рис. 8б). Во всех трех структурах блоки связаны общими

иодатными группами в цепочки, слегка различающиеся конфигурацией (рис. 8в, 8г).

Блоки $[\text{Ga}(\text{IO}_3)_6]$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах триклинного семейства $\text{AgM}(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$) (пр. гр. $P\bar{1}$) имеют одинаковую конфигурацию и описываются точечной группой симметрии $\bar{1}$ без центра инверсии (рис. 9а), однако соединены в цепочки различными способами (рис. 9б, 9в). Центр инверсии структуры в обоих случаях расположен между блоками. В структурах родственных иодатов $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (пр. гр. $P1$) центросимметричные блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn}, \text{In}$) с симметрией $\bar{1}$ имеют одинаковую конфигурацию и образуют однотипные цепочки (рис. 10а, 10б).

Иные способы соединения блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ наблюдаются в структурах $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$) и $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$). Блоки $[\text{Mn}^{2+}(\text{IO}_3)_6]$ в структуре $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ ребрами октаэдров связаны в димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ (рис. 11а), которые далее объединяются в слой и каркас общими IO_3 -группами (рис. 11б). Отдельные блоки $[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$ и димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ в данном случае ацентричны и имеют симметрию 1, так как центры инверсии в структуре расположены между ними. Блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ одновременно трех различных конфигураций имеются в исследованной недавно структуре $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) и соединены общими IO_3 -группами в цепочки вдоль диагонали ячейки, а затем в каркас (рис. 12а) [57]. $\text{Sc}1$ и $\text{Sc}2$ расположены в центрах инверсии и образуют центросимметричные блоки с симметрией $\bar{1}$, в то время как $\text{Sc}3$ находится в общем положении, и центр инверсии в образованном им блоке отсутствует (рис. 12б).

Наиболее вероятной причиной разнообразия симметрии блоков и их расположения в структурах является ионный радиус катиона. Для структур без A -катиона и с мелкими катионами Li , Na (табл. 4) характерны полярные ацентричные структуры, тогда как соединения с крупными A -катионами преимущественно центросимметричны (пр. гр. $R\bar{3}$). Определенное влияние на симметрию структуры, по-видимому, оказывает вхождение молекул воды или дополнительных анионов, приводящее к отклонению от центросимметричности, как в случае $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_6(\text{IO}_3)_2$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_6(\text{IO}_3)_3$ (табл. 4).

ВЫВОДЫ

В условиях гидротермального синтеза получены кристаллы тригональной модификации $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$), выявлено влияние температуры кристаллизации на симметрию фазы. Расшировка структуры показала принадлежность кристаллов к обширному семейству иодатов с одинаковыми структурными блоками $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$.

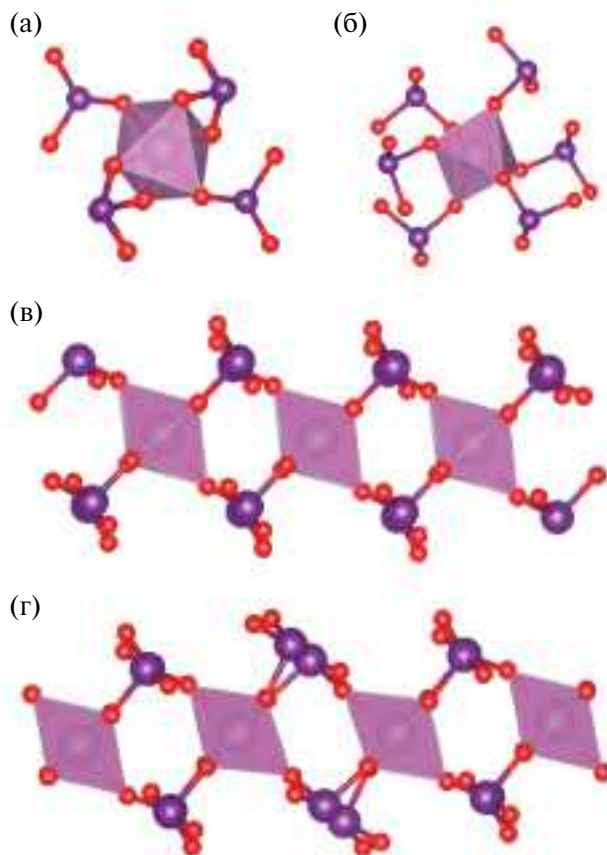


Рис. 8. Блок $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{1}$ в структуре $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (а); $\bar{1}$ в $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (б); проекция цепочки из блоков $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (в) и $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (г).

Схема синтеза новой фазы во многом схожа с подходом [38] к получению триклинной разновидности $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$, однако низкосимметричная модификация образуется при температуре 200°C , тогда как новая разновидность получена при более высокой температуре. Таким образом, формирование той или иной структурной разновидности определяется температурой кристаллизации.

Проведен подробный кристаллохимический сравнительный анализ различных семейств иодатов с блоками $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ и предложена систематика с учетом симметрии структур и отдельных блоков. Проанализировано строение более 80 соединений, проиллюстрированное графически, и предложена структурная рубрикация. Большинство структур обладает изолированными блоками, однако описаны случаи их связывания в цепочки, слои и каркасы. Выявлены возможные причины образования полярных соединений, определяемые катионным составом, что позволяет расширить поиск новых перспективных соединений.

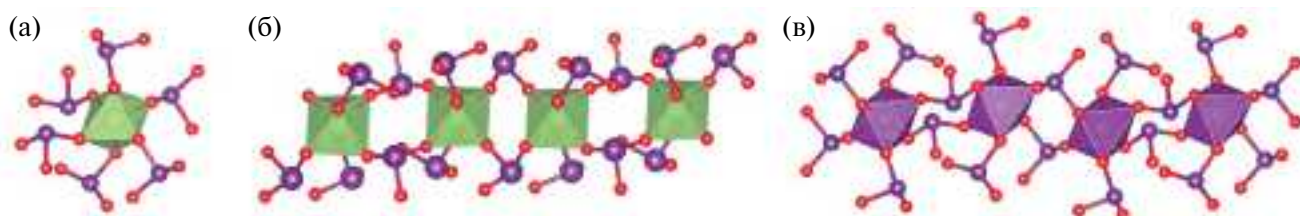


Рис. 9. Ацентричный блок $[M(\text{IO}_3)_6]$ с симметрией $\bar{1}$ в структурах семейства $\text{Ag}M(\text{IO}_3)_4$ ($M = \text{Ga}, \text{Mn}^{3+}$) (а); цепочка из блоков в структурах $\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$ (б) и $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_4$ (в).

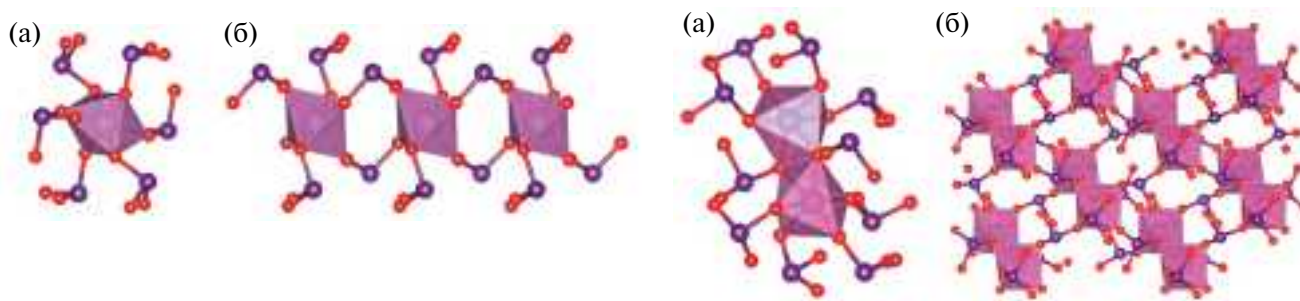


Рис. 10. Центросимметричные блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Sn}, \text{In}$) с симметрией $\bar{1}$ (а); их соединение в цепочки в структурах $\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$ (б).

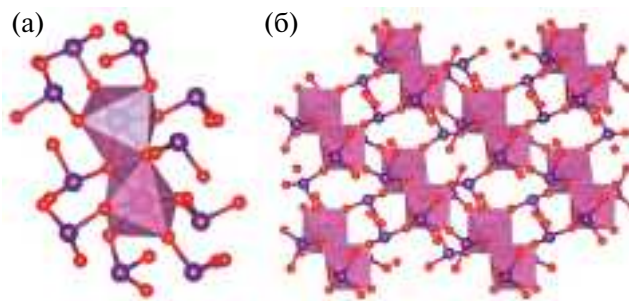


Рис. 11. Димеры $[\text{Mn}_2(\text{IO}_3)_{10}]$ (а); их соединение в каркас в структуре $\text{AgMn}(\text{IO}_3)_3$ (б).

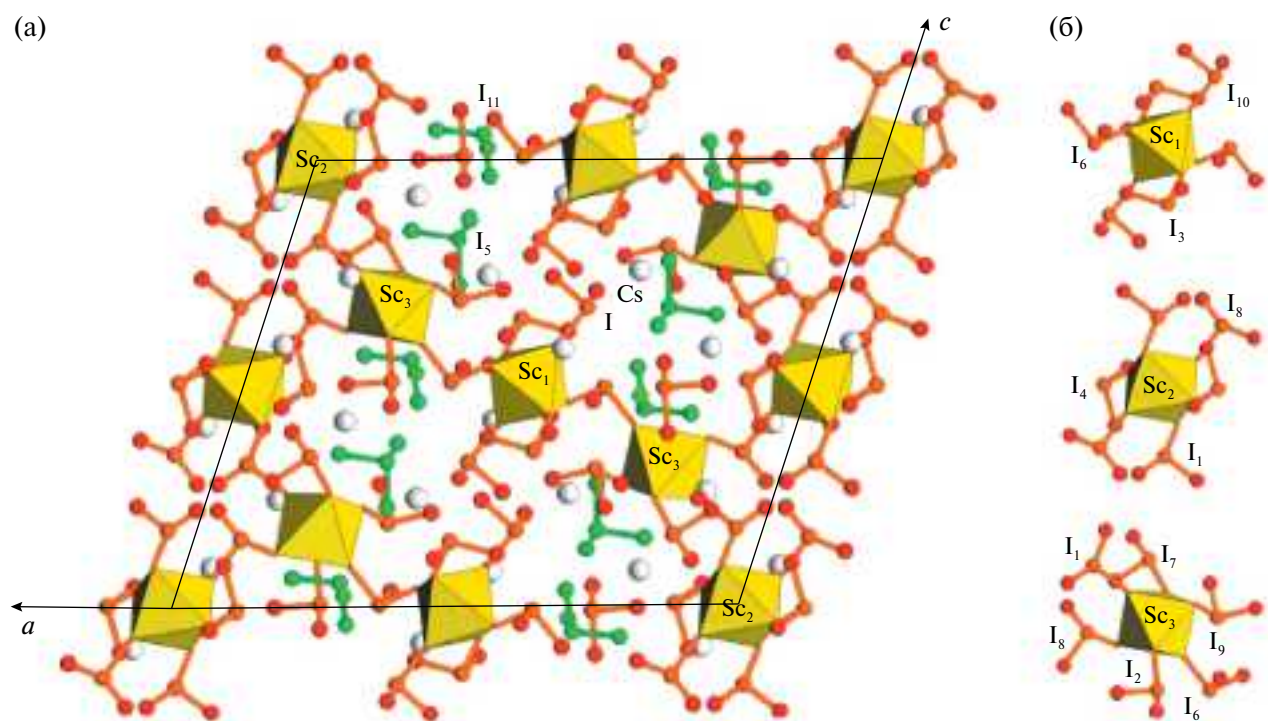


Рис. 12. Проекция на плоскость ac структуры $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ с каркасом из блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ (а); отдельные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с точечной симметрией $\bar{1}$ и 1 в структуре $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (б).

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных на дифрактометре XCalibur S и В.О. Япаскурту за определение состава кристаллов в лаборатории локальных методов исследования вещества на оборудовании, приобретенном по Программе развития МГУ.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии” на Геологическом факультете МГУ при участии А.С. Волкова (Сколковский институт науки и технологий).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C.-F., Yang B.-P., Mao J.-G. // *Sci. China Chem.* 2011. V. 54. P. 911.
<https://doi.org/10.1007/s11426-011-4289-8>
2. Hu C.-L., Mao J.-G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 288. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.005>
3. Guo S.-P., Chi Y., Guo G.-C. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 335. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.013>
4. Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 6906.
<https://doi.org/10.1039/c9cc02774b>
5. Jia Y.-J., Chen Y.-G., Guo Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 48. P. 17194.
<https://doi.org/10.1002/ange.201908935>
6. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 10870.
<https://doi.org/10.1039/c9sc04832d>
7. Reutova O., Belokoneva E., Volkov A. et al. // *Symmetry.* 2022. V. 14. P. 1699.
<https://doi.org/10.3390/sym14081699>
8. Wu C., Lin L., Jiang X.X. et al. // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 24. P. 10100.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03214>
9. Abudouwufu T., Zhang M., Cheng S.C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 25. P. 1221.
<https://doi.org/10.1002/chem.201804995>
10. Luo M., Liang F., Hao X. et al. // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 6. P. 2615.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00196>
11. Fan H.X., Lin C.S., Chen K.C. et al. // *Angew. Chem.* 2020. V. 59. P. 5268.
<https://doi.org/10.1002/anie.201913287>
12. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 2098.
<https://doi.org/10.1002/anie.201813968>
13. Cao Z., Yue Y., Yao J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 24. P. 12818.
<https://doi.org/10.1021/ic201991m>
14. Wu Q., Liu H., Jiang F. et al. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 1413.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04511>
15. Zhang M., Hu C., Abudouwufu T. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1136.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05252>
16. Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3982.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00075>
17. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F. et al. // *Angew. Chem. Commun.* 2019 V. 58. P. 11666.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904383>
18. Xu Y., Zhou Y., Lin C. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. P. 7098.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00992>
19. De Boer J.L., van Bolhuis F., Olthof-Hazekamp R.V. // *Acta Cryst.* 1966. V. 21 (5). P. 841.
<https://doi.org/10.1107/s0365110x66004031>
20. Liminga R., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. P. 4388.
<https://doi.org/10.1063/1.430339>
21. Jansen M. // *Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 1.
22. Liang J.K., Wang C.G. // *Acta Chim. Sin.* 1982. V. 40. P. 985.
23. Schellhaas F., Hartl H.T., Frydrych R. // *Acta Cryst. B.* 1972. V. 28. № 9. P. 2834.
24. Phanon D., Bentría B., Jeanneau E. et al. // *Z. Krist.* 2006. V. 221. P. 635.
25. Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 11. P. 1123.
<https://doi.org/10.1039/B612677D>
26. Shehee T.C., Pehler S.F., Albrecht-Schmitt T.E. // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.037>
27. Chang H.-Y., Kim S.-H., Ok K.M., Halasyamani P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 19. P. 6865.
<https://doi.org/10.1021/ja9015099>
28. Sun C.-F., Hu C.-L., Kong F. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 1473.
<https://doi.org/10.1039/B917907K>
29. Kim Y.H., Tran T.T., Halasyamani P.S., Ok K.M. // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 361.
<https://doi.org/10.1039/C4QI00243A>
30. Yang B.P., Hu C.L., Xu X., Mao J.G. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 5. P. 2481.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02859>
31. Liu H., Jiang X., Wang X. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 4698.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00851e>
32. Liu K., Han J., Huang J. et al. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 10309.
<https://doi.org/10.1039/d0ra10726c>
33. Ok K.M., Halasyamani P.S. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 2263.
<https://doi.org/10.1021/ic048428c>

34. *Belokoneva E.L., Karamysheva A.S., Dimitrova O.V., Volkov A.S.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 734.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518050048>
35. *Xiao L., You F., Gong P. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2019. V. 21. P. 4981.
<https://doi.org/10.1039/c9ce00814d>
36. *Liu X., Li G., Hu Y. et al.* // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 7. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/cg800034z>
37. *Mitoudi Vagourdi E., Zhang W., Denisova K. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 10. P. 5235.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04288>
38. *Yang B.-P., Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 5. P. 1055.
<https://doi.org/10.1039/c0dt01272f>
39. *Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 441.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120030273>
40. *Park G., Byun H.R., Jang J.I., Ok K.M.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 3621.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01054>
41. *Xu X., Hu C.-L., Yang B.-P., Mao J.-G.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 38. P. 7776.
<https://doi.org/10.1039/C3CE41185K>
42. *Белоконева Е.Л., Карамышева А.С., Димитрова О.В., Волков А.С.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518010029>
43. *Gurbanova O.A., Belokoneva E.L.* // Crystallography Reports. 2006. V. 51. P. 577.
<https://doi.org/10.1134/S1063774506040067>
44. CrysAlisPro Software System, Version 1.171.37.35. Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK, 2014.
45. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. *Brese N.E., O'Keeffe M.* // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
47. *Brown I.D., Altermatt D.* // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
48. *Groom C.R., Allen F.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
<https://doi.org/10.1002/anie.201306438>
49. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
50. *Qian Z., Wu H., Yu H. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 8443.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00593B>
51. *Hector A.L., Henderson S.J., Levason W., Webster M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 198.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200201\)628:1<198::AID-ZAAC198>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200201)628:1<198::AID-ZAAC198>3.0.CO;2-L)
52. *Yeon J., Kim S.-H., Halasyamani P.S.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 12. P. 3269.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.021>
53. *Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V. et al.* // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 4364.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00461A>
54. *Chen X., Xue H., Chang X. et al.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 398. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.050>
55. *Hebboul Z., Galez C., Benbertal D. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 464.
<https://doi.org/10.3390/cryst9090464>
56. *Chikhaoui R., Hebboul Z., Fadla M.A. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 12. P. 3289.
<http://doi.org/10.3390/nano11123289>
57. *Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.* // Symmetry. 2023. V. 15. P. 1777.
<https://doi.org/10.3390/sym15091777>

DIVERSITY OF FUNDAMENTAL BUILDING BLOCKS $[M(\text{IO}_3)_6]$ IN IODATE FAMILIES AND NEW TRIGONAL POLYMORPH OF $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$

O. V. Reutova^a, E. L. Belokoneva^{a,*}, A. S. Volkov^b, O. V. Dimitrova^a

^a Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Department of Crystallography and Crystal Chemistry, 119991 Moscow, Russia

^b Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russia

*e-mail: elbel@geol.msu.ru

Abstract. Crystals of new structural high-symmetry modification of $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$, which crystallizes in sp. gr. $R\bar{3}$ with parameters of unit cell $a = 11.8999(4)$, $c = 11.6513(5)$ Å were obtained in hydrothermal conditions. Crystal chemical comparison with triclinic modification the investigated earlier was carried out. Both structures are composed of isolated blocks $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$. The new modification belongs to the family of trigonal iodates isostructural to $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ compound. Local symmetry of separated blocks $[M(\text{IO}_3)_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{In}$ and other metals) are analyzed. Structural systematic of iodate families is suggested on the base of comparative crystal chemical analysis. The influence of cation composition and synthesis conditions on symmetry and topology of crystal structures as well as local symmetry of blocks on physical properties of compounds are discussed.