

**Тополого-симметричный анализ и связь структуры и свойств в кристаллах
Ag,Bi-йодата и Ag,Bi-йодат-сульфата**

Научный руководитель – Белоконева Елена Леонидовна

Реутова Ольга Валерьевна

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический
факультет, Москва, Россия

E-mail: reutova.olia@yandex.ru

Симметрия - один из важнейших инструментов в кристаллографии, и её применение не ограничено лишь выбором пространственных групп для расшифровки структур соединений. Метод тополого-симметричного исследования политипных структур, разработанный Дорнбергер-Шифф более 50 лет назад и с тех пор усовершенствованный и расширенный, может успешно применяться для кристаллохимического анализа, предсказания новых структурных разновидностей и свойств соединений различных классов.

Соединения из класса йодатов обычно содержат в своей структуре зонтичные группировки $[\text{IO}_3]^-$, которые могут рассматриваться также в качестве тетраэдров, где одна из вершин - не атом кислорода, а неподелённая электронная пара. Полярное расположение таких йодатных «тетраэдров» в структуре соединений может обуславливать у них наличие нелинейно-оптических свойств.

Так, нелинейно-оптические свойства были обнаружены в кристаллах йодата $\text{AgBi}[\text{IO}_3]_4$ (пр. гр. Cc), полученного французскими исследователями [1]. Структура этого соединения представляет собой чередование параллельных плоскости bc слоёв $[\text{Ag}(\text{IO}_3)]$ и $[\text{Bi}(\text{IO}_3)_3]$. Соединение с похожей структурой - $\text{AgBi}[\text{IO}_3]_2[\text{SO}_4]$ (пр. гр. $P1$), содержит идентичные слои $[\text{Ag}(\text{IO}_3)]$ и йодат-сульфатные слои $[\text{Bi}[\text{IO}_3][\text{SO}_4]]$ вместо йодатного слоя. Оно было получено недавно в Китае [2] и также показало наличие сигнала генерации второй гармоники, причём более сильного. Авторы сопоставляли две данные структуры и осуществляли поиск новой фазы с сульфатными группами целенаправленно, однако при описании симметричный аспект был полностью упущен.

Сравнительный тополого-симметричный анализ структур этих соединений позволил установить связь нелинейно-оптических свойств со структурными особенностями. Наличие свойств в обеих структурах обусловлено присутствием полярных слоёв $[\text{Ag}(\text{IO}_3)]$, симметрия которых отвечает группам Pc в йодате и $P1$ в йодате с сульфатной компонентой. Локальная симметрия йодатных и йодат-сульфатных слоёв с висмутом выше и соответствует центросимметричным группам $P2_1/c$ и $P-1$ соответственно.

Согласно тополого-симметричному анализу наличие у кристаллов нелинейно-оптических свойств определяется лишь нецентросимметричным компонентом. Величина сигнала имеет обратную зависимость от толщины центросимметричных слоёв с висмутом: йодатный слой в $\text{AgBi}[\text{IO}_3]_4$ толще йодат-сульфатного в $\text{AgBi}[\text{IO}_3]_2[\text{SO}_4]$, что обуславливает закономерное увеличение нелинейно-оптического эффекта в кристаллах йодат-сульфата по сравнению с йодатом.

Источники и литература

- 1) Phanon D., Suffren Y., Taouti M.B., Benbertal D., Brenier A., Gautier-Luneau I. J. Mater. Chem. C, 2014, V.2, P. 2715-2723.
- 2) Liu H., Wu Q., Liu L., Lin Z., Halasyamani P.S., Chen X., Qin J. Chem. Comm. 2021 (in press)