ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 68, № 11, с. 1528–1536

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.3/9

ИОДАТЫ $NaLn(IO_3)_4$ (Ln = Pr, Tb) – НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА $NaY(IO_3)_4$

© 2023 г.
О. П. Григорьева[a], *, С. Ю. Стефанович[a], Д. О. Чаркин[a], В. А. Долгих[a], К. А. Лысенко[a]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: oksankagrigorevaa@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.
После доработки 22.07.2023 г.
Принята к публикации 25.07.2023 г.

Взаимодействием оксидных производных РЗЭ (Pr, Tb, Er) с иодной кислотой или иодатом натрия в гидротермальных условиях в присутствии минерализатора $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ синтезированы сложные иодаты состава $NaLn(IO_3)_4$. Указанные соединения для Ln = Pr, Tb получены впервые. Их кристаллические структуры, установленные на основе монокристальных рентгенодифракционных данных, изоморфны описанным ранее изоформульным фазам для других РЗЭ и относятся к нецентросимметричной пр. гр. *Cc*. Поликристаллические образцы полученных соединений генерируют сигнал второй оптической гармоники, превышающий сигнал эталонного кристалла дигидрофосфата калия, характеризуются широкой областью оптической прозрачности и достаточно высокой термостабильностью.

Ключевые слова: иодаты РЗЭ, кристаллическая структура, генерация второй гармоники

DOI: 10.31857/S0044457X23600561, **EDN:** DJQAEK

ВВЕДЕНИЕ

Развитие квантовой электроники и лазерной оптики сопровождается расширением рабочего диапазона когерентного излучения как в коротковолновую, так и в длинноволновую области оптического спектра. В связи с тем, что многие широко используемые в настоящее время сложные оксиды металлов теряют прозрачность в важных для технического применения диапазонах прозрачности в ИК-области, актуальным является поиск и исследование новых лазерных и нелинейно-оптических материалов, пригодных для использования в окнах прозрачности атмосферы в средней (1.5–3 мкм) и дальних областях ИК-спектра. С целью создания подходящих материалов в настоящее время ведутся интенсивные исследования по получению монокристаллов и стекол на основе особо чистых полупроводниковых соединений селена и теллура, сульфидов и фосфидов. Одновременно растет интерес к оксидным и оксигалогенидным материалам, включающим элементы неметаллического характера, а именно: к боратам, иодатам, ванадатам, фосфатам. В этих группах особенно востребованы нецентросимметричные монокристаллы, в которых возможна реализация различных нелинейно-оптических эффектов, в том числе генерация второй оптической гармоники (**ГВГ**). Разработка методик синтеза неорганических соединений с нецентросимметричной кристаллической структурой, пригодных в качестве конвертеров лазерного излучения, является одной из ключевых задач в решении проблемы получения когерентного излучения в УФ- и ИК-диапазонах [1–3].

Гамма существующих ныне материалов видимого и среднего ИК-диапазонов [4–9] за последнее десятилетие удачно дополнилась новыми – иодатами и галоген-иодатами. При этом области глубокого ультрафиолетового излучения ($\lambda < 0.2$ мкм) и дальнего ИК-диапазона (2.5 мкм $< \lambda <$ 25 мкм) по-прежнему остро нуждаются в эффективных материалах, химическая природа которых, вероятно, будет различной.

В рассматриваемом аспекте наибольший научный и прикладной интерес вызывают нелинейно-оптические кристаллы, обладающие оптической прозрачностью в среднем ИК-диапазоне, со значительно более высокими, чем у KDP, нелинейно-оптическими коэффициентами (d_{ij}), высоким порогом лазерного повреждения и достаточно большим двулучепреломлением ($\Delta n \sim 0.03$–0.10) для достижения фазового синхронизма в эффекте ГВГ. Отметим, что энергетический порог лазерного повреждения в значительной мере зависит от величины запрещенной зоны (E_g) [2, 3] и обыч-

Таблица 1. Состав исходной шихты при проведении гидротермального синтеза

Фаза РЗЭ		Иодсодержащий компонент		Минерализатор	
состав	количество, ммоль	состав	количество, ммоль	состав	количество, ммоль
Pr_2O_3	0.25	H_5IO_6	2.5	$Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$	0.25
Er_2O_3	0.25	H_5IO_6	5	$Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$	0.25
$Tb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$	1	$NaIO_3$	4	–	–
$Tb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$	1	$NaIO_3$ H_5IO_6	4 2.5	$Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$	0.25
Tb_2O_3	0.25	H_5IO_6	2.5	$Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$	0.25

но возрастает с увеличением E_g. Учитывая то обстоятельство, что увеличение значения E_g приводит к уменьшению нелинейно-оптических коэффициентов [10], сбалансированность этих параметров является одним из определяющих факторов эффективности материала, при этом очевидна сложность совмещения всех указанных характеристик в одном кристалле. Так, наиболее привлекательные для этих целей $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$ и $ZnGeP_2$ [10] демонстрируют генерацию второй оптической гармоники высокой интенсивности, однако некоторые их принципиальные недостатки, например малая устойчивость к лазерному воздействию, накладывают существенное ограничение на область их функционирования [11].

Вызывающие в последнее время повышенный интерес иодаты [12–14] термостабильны и прозрачны (для бесцветных соединений) от видимой части спектра до начала дальнего инфракрасного диапазона (12 мкм), включая три окна атмосферной прозрачности. В основном они повторяют свойства широко известного нелинейного кристалла $LiIO_3$ [15], и среди них пока не обнаружен материал с оптимальным набором параметров. Как новую тенденцию можно рассматривать осуществленный недавно синтез α-AgI_3O_8 и β-AgI_3O_8 [16]. Кристаллографические и нелинейно-оптические особенности этих и родственных им иодатов во многом определяются стереохимическим эффектом неподеленной электронной пары I^{5+}, входящей в анионную группировку $(IO_3)^-$ или $(IO_4)^{3-}$. Такие группировки действуют как важнейшие структурные блоки полярного $(IO_3)^-$ или нецентросимметричного $(IO_4)^{3-}$ строения, которые обеспечивают нецентросимметричность кристалла в целом и его интенсивный нелинейно-оптический отклик (**НЛО**) на частоте второй гармоники под действием лазерного излучения. Группировки IO_x (x = 3, 4) способны конденсироваться в более сложные ансамбли [1, 17], что может серьезно сказаться на НЛО-характеристиках кристаллов. Виды таких полимерных единиц сейчас ограничены набором $[I_3O_8]^-$, $[I_4O_{11}]^{2-}$, $(I_5O_{14})^{3-}$ [1]. Вместе с тем пока отсутствуют четкие представления о возможном составе этих соединений и условиях их получения. Все известные полииодатные фазы синтезированы гидротермальным методом. Замечено, что образованию полииодатных группировок способствует введение в реакционную среду фосфорной кислоты [17, 18]. В связи с этим целью настоящей работы было более детальное изучение фазообразования при гидротермальном взаимодействии оксидов РЗЭ с иодноватой или иодной кислотой при использовании в качестве минерализатора $Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали коммерческие Er_2O_3, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7 (все не менее 99.9%), $Tb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, HIO_3 (х. ч.), H_5IO_6 (ос. ч.), $Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$ (х. ч.), 85% H_3PO_4. Оксиды празеодима (III, IV) и тербия (III, IV) предварительно восстанавливали до Ln_2O_3 в потоке водорода при температуре 500°C. Остальные реактивы применяли без дополнительной обработки.

Исходной шихтой являлись смеси составов, представленных в табл. 1. Навески компонентов соответствующих смесей тщательно перетирали в агатовых ступках и переносили в автоклавы объемом 18 мл с тефлоновым или *пара*-полифеноловым вкладышем. 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. Конечные твердые продукты отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре ~40°C.

Полученные порошкообразные препараты изучали методом РФА, а при осаждении кристаллов проводили их элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронном микроскопе LeoSupra 50 VP с ускоряющим напряжением 15 кВ, оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики полученных иодатов $NaLn(IO_3)_4$ и параметры рентгенодифракционного эксперимента

Параметр	Значение		
Брутто-формула	$I_4NaO_{12}Pr$	$I_4NaO_{12}Tb$	$I_4NaO_{12}Er$
M, г/моль	863.50	881.51	889.85
Кристаллическая система	Моноклинная		
Пр. гр.	Cc (№ 9)		
Z (Z')	8 (2)		
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, град	90.7322(15)	91.0132(10)	91.126(6)
V, Å^3	2260.96(15)	2170.96(13)	2140.1(5)
$d_{выч}$, г/см^3	5.074	5.394	5.24
μ, см$^{-1}$	153.3	179.92	194.86
F(000)	3024	3072	3096
$2\theta_{max}$, град (полнота, %)	58 (99.6)	58 (99.5)	55 (99.6)
Число измеренных отражений	15954	15052	8824
Число независимых отражений (R_{int})	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)
R_1	0.0368	0.0302	0.0521
wR_2	0.0819	0.0695	0.1249
GOF	1.025	0.939	1.020
Остаточная электронная плотность, $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å^{-3}	1.298/−1.252	1.475/−1.566	1.663/−1.879

Рентгеновскую съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа STOE в Cu$K_{\alpha1}$-излучении. Обработку рентгенограмм осуществляли с использованием программы WinXPow фирмы STOE & Cie.

Съемку монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (**РСА**), выполняли при 100 K на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенном детектором Photon-III (ϕ- и ω-сканирование), при использовании MoK_α-излучения (оптика Монтеля). Учет поглощения проводили полуэмпирически по программе SADABS [19]. Структуры были решены прямым методом по программе SHELXT [20] и уточнены по F^2 при помощи SHELXL-2018 [21]. При уточнении параметра Флэка (X) [22] – определении абсолютной конфигурации, несмотря на значительную величину аномального рассеяния для редкоземельных ионов и атомов иода, полученные значения указывали на рацемическое двойникование. Подобная величина может быть обусловлена как псевдоцентросимметричным расположением редкоземельных ионов, так и ламинарным двойникованием [23].

Основные кристаллографические постоянные и параметры уточнения приведены в табл. 2. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (CCDC 2238910, 2238911 и 2250590).

Дифференциальный термогравиметрический анализ 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 град/мин.

ИК-спектр полученных фаз снимали на спектрометре Perkin–Elmer Spectrum One Fourier в интервале 8000–400 см$^{-1}$. Образцами служили таблетки исследуемых фаз, спрессованные с оптически чистым KBr.

Измерения генерации второй гармоники выполняли на кристаллических образцах в соответствии со схемой Куртца и Перри [24]. В качестве источника излучения использовали YAG: Nd-лазер Minilite-I (λ = 1064 нм, частота повторения 10 имп/с, длительность импульса 3 нс, регистрация излучения второй гармоники по схеме на от-

Таблица 3. Ближайшие межатомные расстояния M–O (M = Pr, Na) в структуре $NaPr(IO_3)_4$

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Pr(1)–O(6)	2.362	Pr(2)–O(8)	2.362	Na(1)–O(22)	2.340	Na(2)–O(8)	2.377
Pr(1)–O(5	2.370	Pr(2)–O(7)	2.403	Na(1)–O(20)	2.476	Na(2)–O(20)	2.470
Pr(1)–O(2	2.432	Pr(2)–O(21)	2.444	Na(1)–O(4)	2.482	Na(2)–O(22)	2.476
Pr(1)–O(1))	2.441	Pr(2)–O(12)	2.471	Na(1)–O(19)	2.518	Na(2)–O(12)	2.603
Pr(1)–O(19)	2.459	Pr(2)–O(9)	2.476	Na(1)–O(2)	2.544	Na(2)–O(23)	2.667
Pr(1)–O(4)	2.462	Pr(2)–O(15)	2.484	Na(1)–O(24)	2.629	Na(2)–O(7)	2.750
Pr(1)–O(1)	2.542	Pr(2)–O(11_	2.501	Na(1)–O(23)	3.008	Na(2)–O(21)	2.855
Pr(1)–O(24)	2.636	Pr(2)–O(20)	2.508	Na(1)–O(5)	3.234	Na(2)–O(9)	2.919

ражение. 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 10 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 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермального взаимодействия компонентов шихты, представленной в табл. 1, наблюдали интенсивное формирование монокристаллов, которые, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, содержали в своем составе Na, O, I и соответствующий Ln. Во всех партиях кристаллов удалось найти образцы, пригодные для РСА, который выявил изоструктурность полученных соединений (табл. 2) и принадлежность их к структурному типу $NaY(IO_3)_4$ [25]. Их строение рассмотрим на примере $NaPr(IO_3)_4$.

Эта структура относится к нецентросимметричной пр. гр. *Cc* и включает в себя два кристаллографически независимых атома празеодима, два атома натрия и восемь атомов иода. Все атомы иода координированы тремя атомами кислорода с образованием группировок IO_3^-, в которых связи I–O имеют длину 1.769–1.836 Å. Непосредственно между собой эти группировки не связаны. Они служат поставщиками кислородных лигандов для полиэдров металлических ионов, ближайшие кислородные соседи которых расположены на расстояниях, приведенных в табл. 3. Сумма валентных усилий для атомов празеодима, рассчитанная по методике [26], для указанных восьми лигандов составляет 3.4 в. ед. Поэтому для Pr(1) в качестве координационного полиэдра следует выбрать семивершинник (рис. 1а), а для Pr(2), у которого два наиболее удаленных соседа находятся практически на эквивалентном расстоянии (табл. 3), логично выбрать восьмивершинник – сильно искаженную квадратную антипризму (рис. 1б).

Выбранные празеодимовые полиэдры сформированы семью и восемью монодентатными группами IO_3 соответственно.

Катионы натрия находятся в двух неэквивалентных позициях Na(1) и Na(2). Сумма валентных усилий для обоих натриевых катионов восьми ближайших кислородных соседей (табл. 3) близка к единице (0.99 и 0.93 в. ед. соответственно), и координационные полиэдры в обоих случаях представляют собой искаженные квадратные антипризмы. В случае Na(1) антипризма сформирована двумя бидентатными и четырьмя монодентатными группами IO_3, в другом случае – тремя бидентатными и двумя монодентатными группами IO_3. В кристаллической структуре эти два полиэдра связаны общими ребрами так, что возникает зигзагообразная цепь вдоль оси *b* (рис. 2а).

Семивершинник $Pr(1)O_7$ обобщает одно ребро и одну вершину с бипирамидами $Na(1)O_8$ соседних “ступенек” натрий-оксидной цепи (рис. 2б), а бипирамида $Pr(2)O_8$ сочленяет вдоль направления *c* соседние цепи (рис. 2в). В итоге возникает слой из полиэдров металлов, параллельный плоскости (*bc*) (рис. 3).

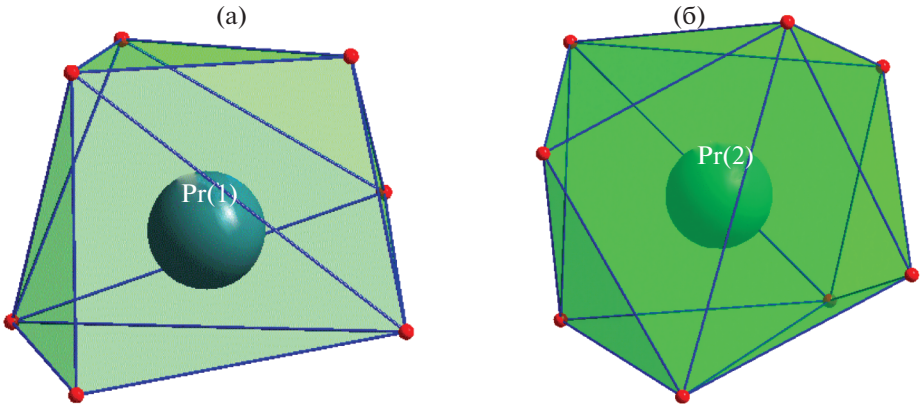

Рис. 1. Координационные полиэдры $Pr(1)O_7$ (а) и $Pr(2)O_8$ (б).

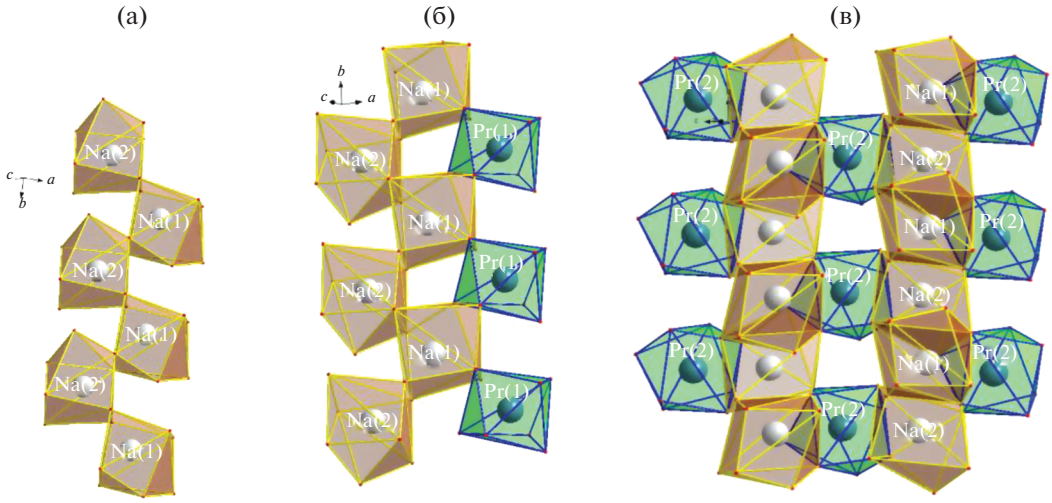

Рис. 2. Зигзагообразная цепь полиэдров NaO_8 (а); колонна из полиэдров NaO_8 (выделены коричневым цветом) и PrO_8 (выделены зеленым цветом) (б); сочленение антипризмами $Pr(2)O_8$ натрий-оксидных цепей (в).

Таким образом, кристаллическую структуру рассматриваемого соединения можно описать как слоистую, построенную из празеодим-натрий-оксидных слоев, декорированных группировками IO_3^- (рис. 4). Последовательное укладывание идентичных слоев формирует колонки вдоль оси *b*, которые проявляются в удлиненном габитусе кристаллов, имеющих вид удлиненных стержней.

По данным ДТГ-анализа (рис. 5), полученные соединения термически достаточно стабильны: фаза с Pr до температуры 320°C, с Er – до 410°C, с Tb – до 550°C. При дальнейшем нагревании происходит потеря веса. В случае $NaPr(IO_3)_4$ кривая потери веса заметно отличается от наблюдаемой у аналогов. Именно у тербиевого соединения гладкая ТГ-кривая (рис. 5а) имеет одноступенчатый вид, а у эрбиевого проявляет слабовыраженную двухступенчатость (рис. 5б). Максимальная потеря веса у $NaTb(IO_3)_4$ наблюдается в интервале температур 545–605°C, у $NaEr(IO_3)_4$ – в интервале 560–680°C, где расположено по одному интен-

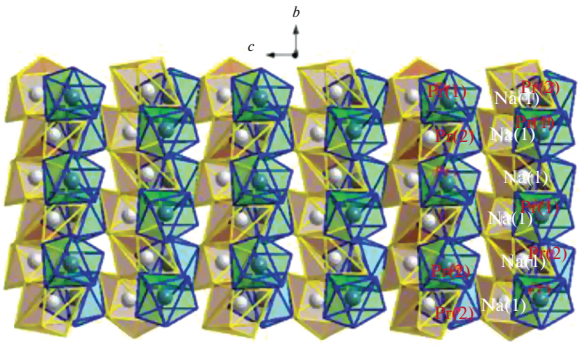

Рис. 3. Празеодим-натрий-оксидный слой в структуре $NaPr(IO_3)_4$.

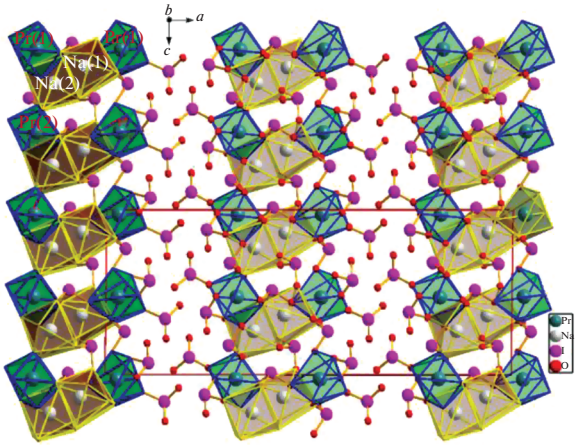

Рис. 4. Структура $NaPr(IO_3)_4$ (сплошной линией обозначен контур элементарной ячейки).

сивному эндотермическому пику при 579 и 568°C соответственно. Изменение веса обусловлено потерей иодатных групп при их распаде на свободные I_2 и O_2. На указанных участках образцы в первом случае теряют 66.6% исходного веса, во втором – 59%. В тербиевой системе на кривой ДТА присутствует эндотермический эффект при 545°C, который может быть связан со структурной перестройкой. Такая особенность термического поведения $NaLn(IO_3)_4$ отмечалась ранее для производных лантаноидов конца ряда РЗЭ (Ln = Dy–Lu) [27].

Термическое поведение нового празеодимового соединения (рис. 5в) достаточно своеобразно. Начальное активное разложение $NaPr(IO_3)_4$ в интервале температур 320–463°C приводит к потере образцом 38.6% своего первоначального веса, что хорошо коррелирует с величиной (38.7%) улетучивания из вещества одной молекулы I_2 и 2.5 молекул O_2. Дальнейшее нагревание образца приво-

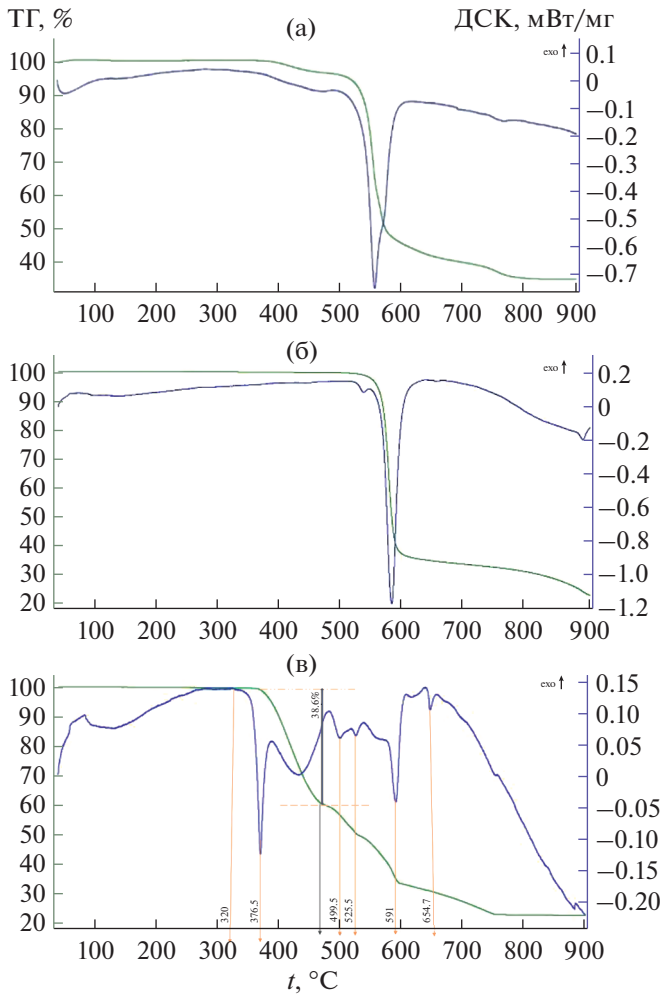

Рис. 5. ДТГ- и ДСК-кривые для $NaLn(IO_3)_4$: Ln = Er (а); Tb (б); Pr (в).

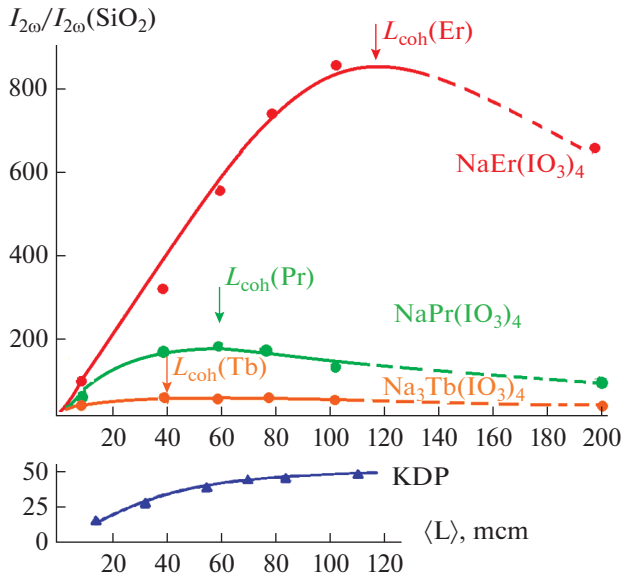

Рис. 6. Интенсивность сигнала второй гармоники в монодисперсных порошках $NaLn(IO_3)_4$ (Ln = Er, Pr, Tb) в зависимости от размера составляющих их кристаллитов в сравнении с порошками KH_2PO_4.

дит к появлению на ДТА-кривой ряда эндотермических пиков при 499.5, 525.5, 591 и 654.7°C.

Для соединений рассматриваемого структурного типа подобный ход ДТА-зависимости может быть отмечен только у $NaBi(IO_3)_4$ [28]. В упомянутой висмутовой системе в качестве конечного продукта описываемого термического процесса авторы [28] обнаружили новое неидентифицированное соединение. Не исключено, что и в нашем случае имеет место аналогичная ситуация.

Структуры синтезированных фаз относятся к нецентросимметричной пр. гр. (табл. 2), поэтому одним из значимых атрибутов изучаемых соединений является их способность к генерации второй оптической гармоники. Интенсивность сигнала второй гармоники (относительно кварцевого эталона), генерируемого новыми соединениями, и ее зависимость от размера зерна генерирующего поликристаллического образца приведены на рис. 6 в сравнении с соответствующими графиками для α-кварца и KH_2PO_4. Из этого рисунка следует, что новые иодаты относятся к соединениям с высоким сигналом ГВГ, в десятки и сотни раз превышающим сигнал эталонного α-SiO_2. Это ставит полученные нами новые вещества в один ряд со структурно близкими им иодатами $NaLn(IO_3)_4$ (Ln = Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y), ранее классифицированными как эффективные нелинейно-оптические кристаллы [25, 27, 29, 30].

Хотя оксидные полиэдры катионов металлов, как указывалось выше, в структурах $NaLn(IO_3)_4$ полярно искажены, их вклад в макроскопическую нелинейность уступает вкладу от групп IO_3 с высокополяризуемой неподеленной парой электронов. Такая закономерность надежно прослеживается для всех нецентросимметричных иодатов и определяет их исключительную привлекательность для нелинейно-оптического применения. Наблюдаемая при этом разница в интенсивности сигналов ГВГ для изоструктурных соединений $NaLn(IO_3)_4$

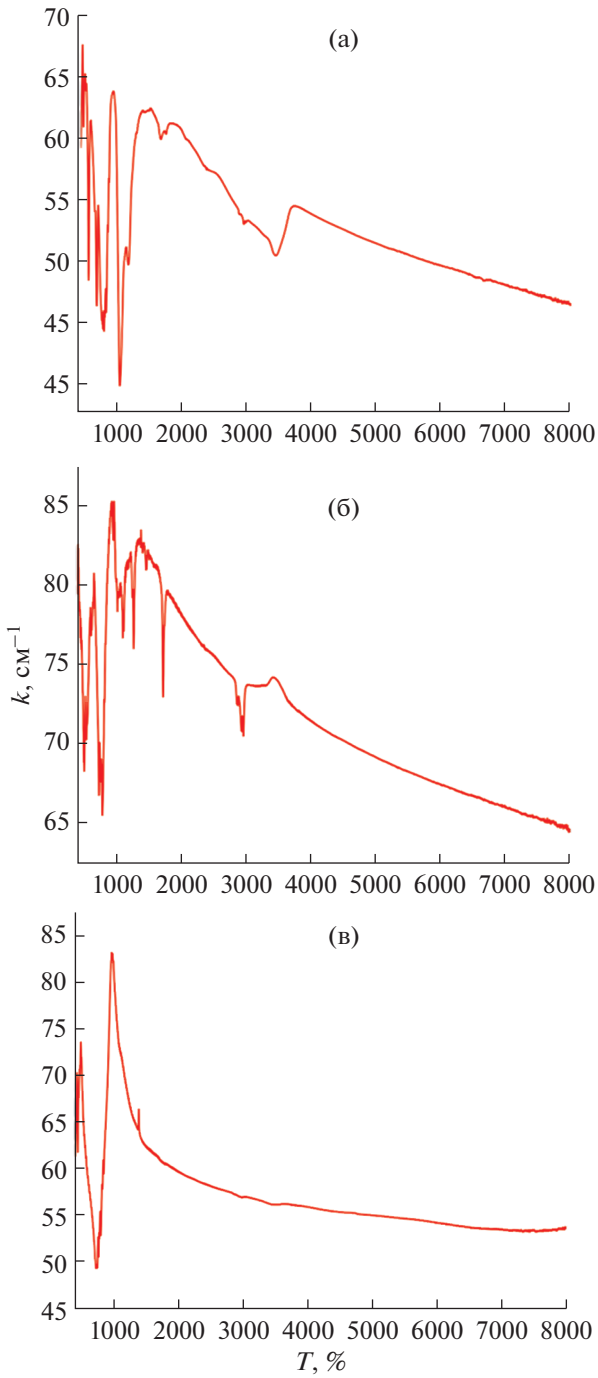

Рис. 7. ИК-спектры поглощения $NaLn(IO_3)_4$: Ln = Er (а); Pr (б); Tb (в).

вдоль ряда РЗЭ может быть связана с разной степенью компенсации групп IO_3^-, расположенных в структуре взаимно противоположным образом.

С рассматриваемых позиций важнейшей характеристикой исследуемых кристаллов является область их оптической прозрачности. Их ИК-спектры пропускания представлены на рис. 7. Кривая пропускания $NaTb(IO_3)_4$ не содержит каких-либо полос поглощения вплоть до 7 мкм (до 1550 $см^{-1}$), а на кривых двух других образцов в этом же частотном интервале наблюдаются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к адсорбционной воде. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые кристаллы прозрачны в указанном спектральном диапазоне, хотя празеодимовый и эрбиевый образцы, по-видимому, подвержены воздействию атмосферной влаги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семейство сложных иодатов общего состава $NaLn(IO_3)_4$ изучено достаточно подробно [26, 28, 30]. В данной статье мы дополнили имеющиеся о них сведения информацией о синтезе и свойствах $NaLn(IO_3)_4$ для Ln = Pr, Tb, предложили модернизированную методику получения таких соединений. Структура новых кристаллов, как и их аналогов, относится к нецентросимметричной пр. гр. *Cc*, и они демонстрируют способность к генерации второй оптической гармоники высокой интенсивности, характеризуются термической стабильностью и широким интервалом оптической прозрачности. С учетом полученных нами соединений композиционная протяженность исследуемого семейства однотипных кристаллов $NaLn(IO_3)_4$ теперь охватывает почти целиком весь ряд РЗЭ, что указывает на общие кристаллохимические предпосылки существования данного структурного типа и общий механизм формирования нелинейно-оптических свойств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Т.Б. Шаталовой и А.Ф. Муртазоеву за помощь в проведении эксперимента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 20-03-00702А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J., Hu C.L., Kong F. et al.* // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P. 2775. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00188
2. *Gong P., Liang F., Kang L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.011
3. *Chen X., Ok K.M.* // Chem. Asian J. 2020. V. 15. I. 22. P. 3709. https://doi.org/10.1002/asia.202001086
4. *Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D. et al.* // Sci. Sin. Ser. B. 1985. V. 28. P. 235.
5. *Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. P. 651. https://doi.org/10.1070/RC2002v071n08ABEH000716
6. *Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1989. V. 6. № 4. P. 616. https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000616
7. *Boyd G.D., Nassau K., Miller R.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 234. https://doi.org/10.1063/1.1723604
8. *Haussuhl S.* // Z. Kristallogr. 1964. V. 120. P. 401. https://doi.org/10.1524/zkri.1964.120.16.401
9. *Bierlein J.D., Vanherzeele H.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1989. V. 6. P. 622. https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000622
10. *Liang F., Kang L., Lin Z. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 2254. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214
11. *Feng J.H., Hu C.L., Xu X. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 10933. https://doi.org/10.1002/chem.201702632
12. *Phanon D., Bentria B., Benbertal D. et al.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 1466. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.07.014
13. *Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1123. https://doi.org/10.1039/B612677D
14. *Hu C.L., Mao J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 288. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.005
15. *Silambarasan A., Rajesh P., Ramasamy P. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2017. V. 40. № 4. P. 783. https://doi.org/10.1007/s12034-017-1427-8
16. *Xu X., Hu C.L., Li B.X. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3219. https://doi.org/10.1021/cm500898q
17. *Chen J., Hu C.L., Mao F.F. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 11666. https://doi.org/10.1002/anie.201904383
18. *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
19. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3. https://doi.org/10.1107/S1600576714022985
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Advan. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370

21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
22. *Parson S.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2017. V. 28. P. 1304. https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2017.08.018
23. *Torbeev V.Y., Lyssenko K.A., Kharybin O.N. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13523. https://doi.org/10.1021/jp035588l
24. *Kurtz S.K., Perry T.T.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798. https://doi.org/10.1063/1.1656857
25. *Ok K.M., Halasyamani P.S.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 9353. https://doi.org/10.1021/ic051340u
26. *Bresse N.E., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr. 1991. V. B47. P. 192. https://doi.org/10.1107/S0108768190011041
27. *Liu H.M., Wang X.X., Meng X.G. et al.* // J. Synth. Cryst. 2020. V. 49. P. 1523.
28. *Jia Y.J., Chen Y.G., Wang T. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10320. https://doi.org/10.1039/C9DT01573F
29. *Oh S.J., Kim H.G., Jo H. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 6973. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00531
30. *Phanon D., Suffren Y., Taouti M.B. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 2715. https://doi.org/10.1039/C3TC32517B