

Л. А. АЗАРОВА, Е. Е. ВИНОГРАДОВ, Е. М. МИХАЙЛОВА
В. И. ПАХОМОВ

О ПОДОБИИ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ β-МОДИФИКАЦИИ LiJO_3 и $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$

(Представлено академиком И. В. Тананавым 21 IV 1972)

Структуры простых иодатов можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся кристаллы, в которых атом иода находится внутри искаженного октаэдра из атомов кислорода: $\alpha\text{-LiJO}_3$ (^{1, 2}), KJO_3 (³), RbJO_3 , CsJO_3 (³), NH_4JO_3 (⁴). Во всех этих кристаллах октаэдр деформирован так, что образуется JO_3 -группа в виде пирамиды. Расстояния J—O внутри этой группы мало меняются от соединения к соединению и среднее значение лежит около 1,8 Å. Расстояния J...O до трех остальных атомов кислорода больше примерно на ангстрем (~2,8 Å). По расположению в пространстве октаэдров JO_6 осуществляется два основных типа структур: искаженная плотнейшая гексагональная упаковка атомов кислорода (гексагональная модификация LiJO_3) и искаженная плотнейшая кубическая упаковка атомов кислорода (KJO_3 , RbJO_3 , CsJO_3 , NH_4JO_3).

Ко второй группе иодатов относятся соединения, в которых число соседних атомов кислорода вокруг атома иода больше шести. Как и в первой группе иодатов, три атома кислорода на расстояниях около 1,8 Å образуют пирамидальную иодатную группу. Остальные атомы кислорода (число их достигает пяти) находятся от атома иода на расстояниях 2,5—3,2 Å, дополняя многогранник вокруг иода до весьма сложной, неправильной фигуры. Большое различие двух групп иодатов заключается в том, что в первой группе имеется большое количество нецентросимметричных кристаллов, обладающих весьма ценными для использования в электронике свойствами: пироэffectом (NH_4JO_3) пьезоэffectом $\alpha\text{-LiJO}_3$, KJO_3 (^{5, 6}), генерацией второй гармоники лазерного излучения (нелинейными свойствами) $\alpha\text{-LiJO}_3$ (⁷), KJO_3 (⁸), в то время как во второй группе иодатов нет ни одного нецентросимметричного кристалла. Таким образом прослеживается четкая связь между координационным многогранником иода и симметрией всего кристалла. Следует также отметить подобие некоторых фрагментов структур иодатов первой и второй групп. Почти во всех простых иодатах присутствует один и тот же строительный элемент: тетрамер из четырех JO_3 -групп. Этот тетрамер может быть довольно симметричным: его собственная симметрия $\bar{4}$ в $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$ и $\bar{4}$ в $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$. Дальнейшая укладка тетрамеров может привести к центросимметричному или нецентросимметричному мотиву. Судя по всему, симметрия всего мотива в основном определяется природой иона, входящего внутрь тетрамера.

В этой связи интересен диморфизм иодата лития. Обычно из водных растворов кристаллизуется гексагональная, более устойчивая при комнатной температуре, модификация. Тетрагональная модификация возникает, если нагреть гексагональную модификацию выше 247° С (⁹). Она получается также из пересыщенных растворов иодата лития и при комнатной температуре (¹⁰). Сразу же напрашивается предположение, что в более концентрированных растворах более вероятно возникновение

тетрамеров, которые и служат «исходными кирпичиками» для построения кристаллов. Для проверки этого предположения нами было проведено рентгенографическое изучение структуры кристаллов β -модификации LiJO_3 . Игольчатые кристаллы иодата лития исследовались методами качания и фотографирования обратной решетки на MoK -излучении. Из полученных рентгенограмм следует, что эта модификация принадлежит к тетрагональной сингонии (Лауэ-симметрия $4/m$) с параметрами решетки: $a = 9,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Это хорошо совпадает с данными,

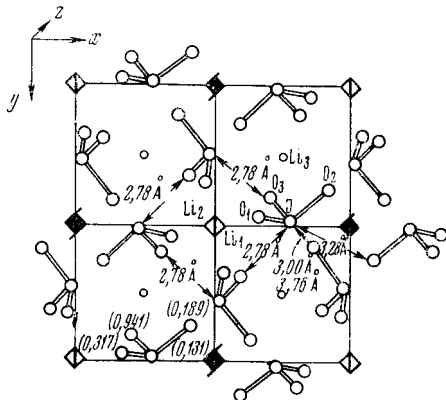


Рис. 1. Проекция структуры кристалла β - LiJO_3 на плоскость 001. Цифры в скобках указывают на высоты атомов по оси z

полученными ранее Либерцем⁽⁹⁾: $a = 9,712 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,146 \pm 0,005 \text{ \AA}$. 405 независимых отражений, полученных на рентгенограммах фотографирования обратной решетки (развертки $hk0-hk4$) использовались для построения функции Патерсона $P(uvw)$. Интенсивности отражений оценивались визуально с помощью марок почернения, при получении значений $\Gamma(hkl)$ учитывались фактор Лоренца и поляризационный. Распределение максимумов в функции $P(uvw)$ соответствует пространственной группе $P4_2/n$ с 8 формульными единицами в элементарной ячейке, что было уже найдено ранее⁽⁹⁾. Найденные из $P(uvw)$ координаты атома иода использовались затем для построения

трехмерного ряда $\rho(xyz)$. Из этого ряда были найдены координаты трех атомов кислорода. Дальнейшее уточнение найденной модели структуры проводилось методом локализации максимумов в трехмерном ряду $\rho(xyz)$ и методом наименьших квадратов. Так как из рентгеновского эксперимента определить положение понов лития весьма трудно, координаты атомов лития были найдены из геометрических соображений. В табл. 1 приводятся координаты атомов и индивидуальные температурные постоянные после метода наименьших квадратов (фактор недостоверности $R = 16,4\%$, общая температурная постоянная $B = 0,46 \text{ \AA}^2$).

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные температурные постоянные для кристалла β - LiJO_3

	J	O ₁	O ₂	O ₃	Li ₁	Li ₂	Li ₃
x	0,283	0,154	0,411	0,205	0	0	0,250
y	0,993	0,973	0,864	0,907	0	0	0,750
z	0,131	0,317	0,189	0,941	0	0,5	0,250
B_j	0,46	1,67	1,37	1,35			

Таблица 2

Координаты атомов и индивидуальные температурные постоянные для кристалла $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$

	J	O ₁	O ₂	O ₃	Ce
x	0,276	0,200	0,410	0,170	0
y	0,998	0,940	0,875	0,920	0
z	0,040	0,314	0,025	0,791	0,5
B_j	0,771	1,5	1,5	1,5	0,903

Сразу же обращает на себя внимание большое подобие структур β - LiJO_3 и $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$. У обоих кристаллов одинаковые пространственные группы ($P4_2/n$), близкие значения параметров решетки ($a = 9,90 \text{ \AA}$, $c = 5,32 \text{ \AA}$ для $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$). В табл. 2 приводятся значения координат атомов для кристалла $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ из работы⁽¹¹⁾.

Как и в кристалле $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$, в β - LiJO_3 можно выделить пирамидальную JO_3 -группу с расстояниями $\text{J}-\text{O}_1$ 1,79 $\text{\AA}$, $\text{J}-\text{O}_2$ 1,63 $\text{\AA}$ и $\text{J}-\text{O}_3$ 1,71 $\text{\AA}$. Так же как и в $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ (характерном представителе иодатов второй

группы) в β - LiIO_3 образуется тетрамер из иодатных групп с симметрией $\bar{4}$ (рис. 1) за счет взаимодействия атомов иода и кислорода (расстояние $\text{J} \dots \text{O}_3$ 2,78 Å).

Остальные четыре расстояния $\text{J} \dots \text{O}$ длиннее ($\text{J} \dots \text{O}_2$ 3,00 Å, $\text{J} \dots \text{O}_2'$ 3,28 Å, $\text{J} \dots \text{O}_2''$ 3,67 Å, $\text{J} \dots \text{O}_3'$ 3,70 Å). Различие структур кристаллов $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ и β - LiIO_3 в том, что в β - LiIO_3 , кроме положения ионов лития на оси $\bar{4}$ (координационный многогранник — тетраэдр с расстояниями $\text{Li}_1 - \text{O}_3$ 1,89 Å), ионы лития для соблюдения стехиометрии должны заполнить две позиции: одну на оси $\bar{4}$ с координатами 0, 0, 0 (координационный многогранник вокруг лития — антипризма с расстояниями $\text{Li}_2 - \text{O}_2$ 2,20 Å и $\text{Li}_2 - \text{O}_3$ 2,48 Å) и другую в центре инверсии с координатами 0,250; 0,750; 0,250 (координационный многогранник — сильноискаженный октаэдр с расстояниями $\text{Li}_3 - \text{O}_1$ 1,94 Å, $\text{Li}_3 - \text{O}_3$ 2,38 Å, $\text{Li}_3 - \text{O}_2$ 2,48 Å).

Таким образом, наблюдается весьма необычный факт большого подобия мотивов расположения иодатных групп в кристаллах иодата четырехвалентного церия и тетрагональной модификации иодата одновалентного лития. Этот факт указывает на громадную роль иодатного мотива в построении кристалла.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Boer, F. Bolhuis, *Acta crystallogr.*, **21**, 841 (1966). ² A. Rosenzweig, B. Morosin, *Acta crystallogr.*, **20**, 758 (1966). ³ F. Herlach, *Helvetica physica acta*, **34**, 305 (1961). ⁴ E. T. Keve, S. C. Abrahams, K. L. Bernstein, *Acta crystallogr.*, **A25**, Suppl. 53, 58 (1969). ⁵ S. Haussuhl, *Phys. Stat. Sol.*, **29**, K159 (1968). ⁶ И. С. Рез, В. И. Пахомов и др., *Вопросы радиоэлектроники, сер. Детали и компоненты*, в. 7, 85 (1961). ⁷ G. Nath, S. Haussuhl, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 154 (1969); F. R. Nash, J. G. Bergman et al., *J. Appl. Phys.*, **40**, 2501 (1969). ⁸ А. А. Филимонов, Л. Г. Ломова и др., *Кристаллография*, **10**, 255 (1965). ⁹ J. Liebertz, *Zs. Phys. Chem., N. F.*, **67**, 94 (1969). ¹⁰ S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 469 (1971). ¹¹ D. T. Cromer, A. C. Larson, *Acta crystallogr.*, **9**, 1015 (1956).