**Новый иодат фторид Rb2Ce(IO3)5F: синтез, кристаллическая структура, нелинейно оптические свойства**

***Григорьева О.П.1***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* [*oksankagrigorevaa@mail.ru*](mailto:oksankagrigorevaa@mail.ru)

В последние десятилетия нецентросимметричные соединения являются предметом пристального внимания исследователей, поскольку только в соединениях с таким типом структуры возможно возникновение пьезо-, пиро-, сегнетоэлектричества и генерации второй оптической гармоники (ГВГ). В неорганических соединениях макроскопическая ацентричность порождается асимметричной координацией катионов, которая часто возникает у катионов с неподеленными электронными парами как следствие стереохимического воздействия последних [1]. С этих позиций к числу наиболее перспективных объектов поиска новых нелинейно оптических материалов принадлежат йодаты металлов, структурным элементом которых являются искаженные анионные группы IO3, построенные йодом в степени окисления +5, неподеленные электронные пары которых позиционированы противоположно кислородным атомам. Эта особенность способствует кристаллизации иодатов в нецентросимметричных пространственных группах. Однако на величину сигнала и факт возникновения ГВГ влияет способ взаимной укладки иодатных групп. В случае их взаимного антипараллельного расположения будет иметь место компенсация дипольных моментов, приводящая к оптической инертности материала. В этой связи, в последние годы наметилась тенденция усиления поиска и диагностики фтор содержащих иодатов, поскольку частичное замещение фтором атомов кислорода может повысить поляризуемость координационных многогранников, усиливая сигнал ГВГ. С другой стороны, из расчетов по теории функционала плотности следует, что можно ожидать формирование в кристаллах широких запрещенных зон, необходимых для высокой лазерной устойчивости материалов, в иодатах РЗЭ [2]. Отсюда представляется целесообразным одновременное включение в состав иодатов редкоземельных 4f-катионов и ионов фтора. В настоящей работе мы провели поиск иодат фторидов Rb-Ce, результатом которого стало обнаружение новой фазы Rb2Ce(IO3)5F. Синтез проводили гидротермальным методом в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым или пара-полифеноловым вкладышем, с использованием в качестве исходных компонентов RbF, CeO2, H5IO6, HIO3, H2O. Процесс проводили при температуре 230 °С, в течение 120 ч с последующим медленным охлаждением реакционной смеси до 207 °С, затем до комнатной температуры. Конечные твердые продукты, которые включали в свой состав прозрачные и окрашенные (оранжевые и зеленые) кристаллы, отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при слабом подогреве. По данным РФА, прозрачные кристаллы принадлежат RbIO3, окрашенные – новой фазе, которая кристаллизуется в пространственной группе *Cmc*21 с параметрами элементарной ячейки *a* = 11.1518(6) Å, *b* = 8.1187(4) Å и *c* = 17.1581(10) Å. Кристаллическая структура Rb2Ce(IO3)5F состоит из слоев, построенных из 8-вершинных CeO7F и 7-вершинных полиэдров Rb(1)O7 и Rb(2)O6F, дополнительно связанных между собой группами I(2)O3. Эти слои соединены тригональными пирамидальными группами I(1)O3 и I(3)O3 в трехмерный каркас. Важной особенностью Rb2Ce(IO3)5F является способность генерировать сигнал второй оптической гармоники, сравнимый с сигналом KH2PO4. Синтезированный иодат фторид термически стабилен на воздухе до 430 °С. Согласно расчетам по DOS теории он является полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной 2.33 эВ.

**Литература**

1. Halasyamani P.S. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16 I. 19. P. 3586–3592.

2. Lin L., Longhua L., Chao W. et al. // **Inorg. Chem. Front.** 2020. Vol. 7. I. 15. P. 2736-2746.