

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б 20

14-87-353

А.М. Балагуров, А.И. Бескровный, С. Вратислав,¹
В.И. Горделий, И.Д. Датт,² М. Длоуга,¹ З. Ирак,³
Л.А. Шувалов⁴

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ УТОЧНЕНИЕ
СТРУКТУРЫ СУПЕРИОННОЙ ФАЗЫ $C_6H_5O_4$

¹ Политехнический институт, Прага

² Московский химико-технологический институт
им. Д.И. Менделеева

³ Институт физики, Прага

⁴ Институт кристаллографии АН СССР им. А.В. Шубникова,
Москва

1987

Кристаллы гидросульфата цезия при температуре, большей 414 К, переходят в суперионное состояние с высокой протонной проводимостью^{/1/}. Для заключений о возможном механизме возникновения проводимости необходимо знать атомную структуру кристалла как ниже (фаза II), так и выше (фаза I) температуры перехода.

Структура фазы II определена недавно в рентгеноструктурном эксперименте^{/2/}: симметрия — $P2_1/c$, параметры решетки — $a = 7,789 \text{ \AA}$, $b = 8,146 \text{ \AA}$, $c = 7,726 \text{ \AA}$, $\beta = 110,87^\circ$. Координаты атомов водорода в этой фазе уточнены в работе^{/3/} по данным порошковой нейтрографии. Структура образована из SO_4 -тетраэдров, связанных водородными связями в цепи, идущие вдоль направления $[001]$. Соседние цепи связаны катионами цезия. Каждый атом цезия окружен 12 атомами кислорода — девять из них находятся на расстояниях $3,1 \div 3,3 \text{ \AA}$, три остальных — $3,7 \div 3,9 \text{ \AA}$. Такая координация обеспечивается двойными связями с 4 тетраэдрами SO_4 и одинарными связями с 4 другими тетраэдрами. Схема структуры фазы II показана на рис.1.

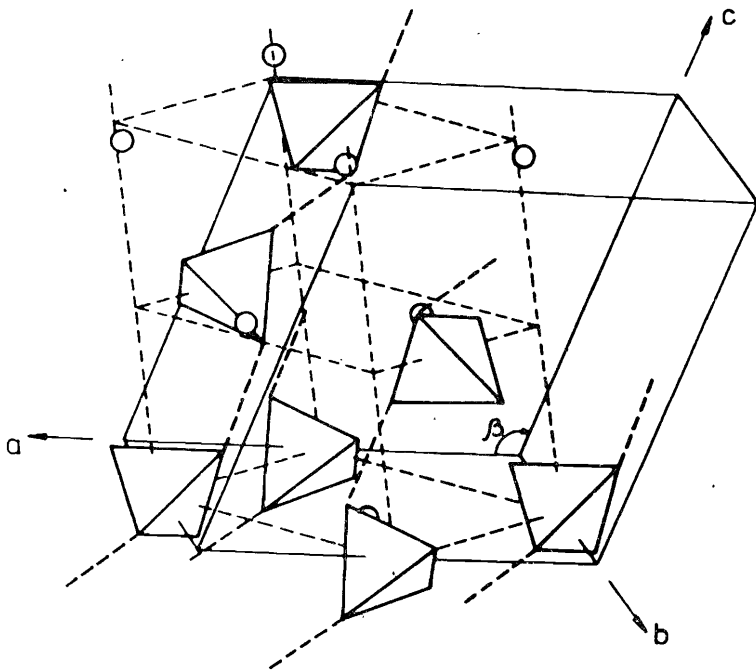


Рис. 1. Моноклинная фаза II CsHSO_4 . Объемно-центрированная ячейка для фазы I показана прерывистыми линиями.

Особенности перехода кристалла в суперионную фазу и динамика атомов в этой фазе подробно исследованы оптическими, спектроскопическими, резонансными и дифракционными методами^{4-8/}. Первоначально информация о симметрии фазы I была получена при изучении изоморфного соединения CsHSeO₄, кристаллы которого переходят в суперионное состояние при T ≈ 401 К. Анализ направлений границ между сегнетоэластическими доменами, проведенный в работе^{9/}, позволил заключить, что точечная группа фазы I — 4₁/mmm, причем ось 4-го порядка направлена перпендикулярно оси 2, существующей в фазе II. Индексирование порошковых нейтрограмм^{10/} привело к установлению объемно-центрированной тетрагональной ячейки с параметрами a = 5,906 Å, c = 14,43 Å (для CsDSeO₄). Кристаллохимические требования вместе с данными о числе формульных единиц в элементарной ячейке позволяют предложить модель структуры на основе группы I4₁/amd. В идеализированном виде она показана на рис.2.

Структура состоит из взаимопроникающих квазиалмазных решеток — одна формируется SO₄-тетраэдрами, другая — катионами Cs. Ионы S и Cs занимают позиции с симметрией $\bar{4}$. Каждый ион цезия связан с восемью тетраэдрами SO₄ двенадцатью связями Cs-O таким же образом, как в фазе II. Есть 8 связей (3,4 Å) с четырьмя тетраэдрами SO₄ в плоскости (001) и 4 связи (3,2 Å) с другими четырьмя тетраэдрами, ближайшими к (001). Наиболее вероятное положение атомов водорода находится между атомами кислорода, разнесенными на 3,4 Å. Т.к. это расстояние слишком велико, то должен происходить поворот тетраэдров из их идеальных позиций. Есть несколько возможностей для осуществления этого кооперативного явления. Среди них — наклон, который соответствует мягкой моде перехода II → I, причем она ожидается наиболее

заселенной в фазе I. Эта мода принадлежит двумерному представлению группы I4₁/amd с волновым вектором $k = \pi/a \cdot [110]$, и она дважды вырождена, независимо от природы межатомных сил. Две вырожденные конфигурации проиллюстрированы рис. 3. Они характеризуются цепями SO₄-тетраэдров, связанных H-связями вдоль [111] и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ направлений соответственно. Фазу I можно рассматривать как некогерентную смесь обоих динамических состояний.

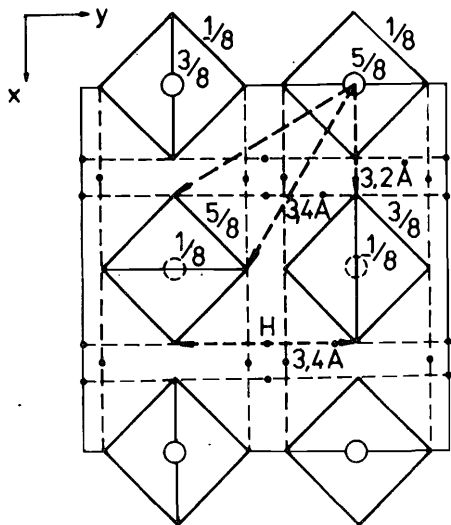


Рис.2. Идеализированная модель фазы I.

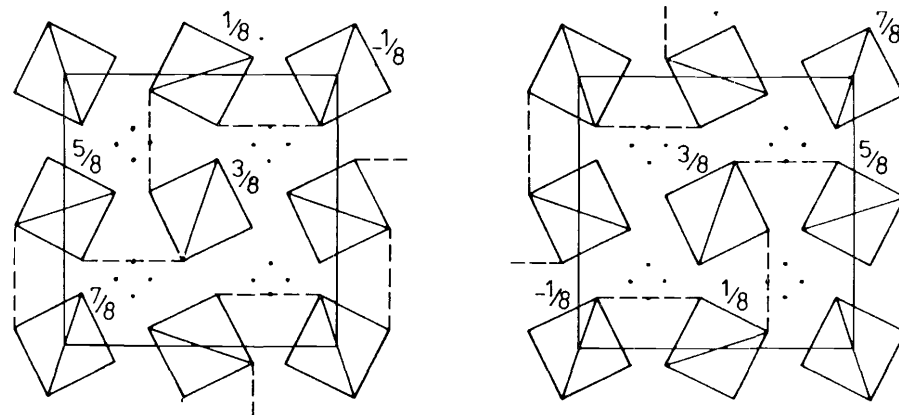


Рис.3. Две вырожденные конфигурации, соответствующие мягкой моде при I → II-переходе.

Средняя структура, наблюдаемая в дифракционном эксперименте, проявляет симметрию I4₁/amd и является суперпозицией двух ориентаций тетраэдров SO₄ с заселенностью 1/2 — одна развернута против, а другая по часовой стрелке. Ниже 414 К одно из вырожденных состояний конденсируется и образуется моноклинная фаза.

Частичное подтверждение этой модели получено в рентгеноструктурном эксперименте^{11/}, проведенном на CsDSO₄, в котором определены пр.гр. I4₁/amd, параметры решетки a = 5,729 Å, c = 14,21 Å и координаты тяжелых атомов: цезий в (4a)-, а сера в (4b)-позициях. Координаты атомов кислорода определены из разностных синтезов с последующим уточнением как (16h) с заселенностью 1/2. Атомы дейтерия представлены из кристаллохимических соображений по (8e)-позициям также с заселенностью 1/2. Система водородных связей становится двумерной в фазе I с возможностью прыжковой диффузии протонов в плоскостях типа (001).

Однако заключения о положениях легких атомов плохо согласуются с отсутствием заметной анизотропии протонной проводимости и с известным значением энтропии перехода $\delta S/R \approx 1,32^{12/}$, которое лучше соответствует разупорядочению протонов по 4 позициям при переходе II → I. Кроме того, при размещении протонов по (8e)-позициям отсутствует явная корреляция структур фаз I и II.

Для проверки изложенных соображений нами предпринято новое исследование структуры CsHSO₄ на нейтронном дифрактометре KSN-2 в Ржеже (ЧССР). Мы предпочли использовать недеийтерированное соединение, т.к. есть указания на интенсивный обмен дейтерия на водород при нагревании кристалла на воздухе. Высокое содержание водорода в образце вызвало большой фон, и некоторые слабые линии, особенно

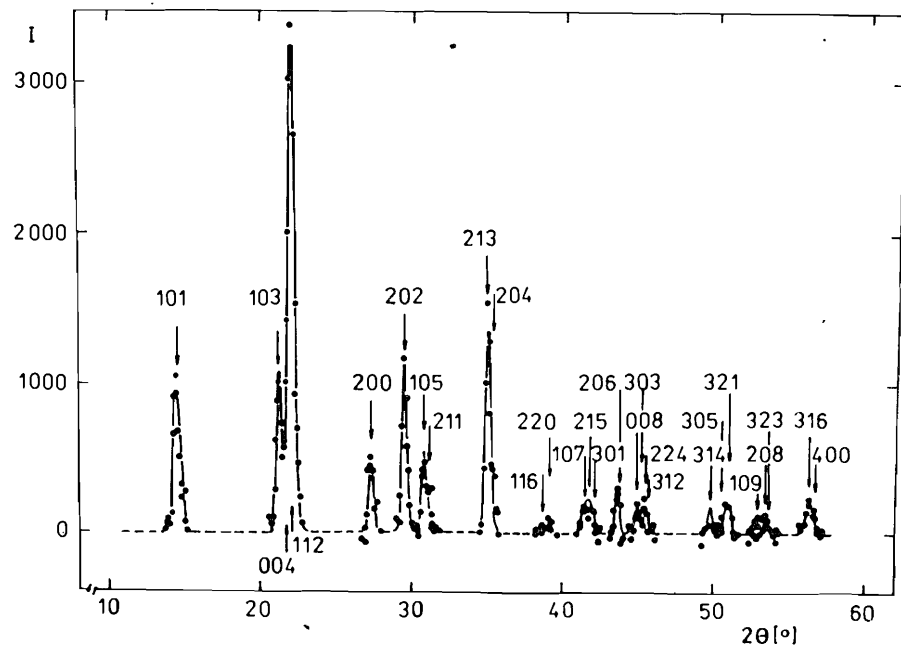


Рис.4. Нейтронограмма CsHSO_4 в фазе I ($T \geq 414 \text{ K}$).

при больших 2θ , не были зарегистрированы. Измеренная при $T \geq 414 \text{ K}$ нейтронограмма показана на рис.4. Время измерения в одной точке составило 20 мин. Данные обрабатывались по методу Ритвельда, что дало структурные параметры, представленные в таблице. Положения

Таблица

Постоянные решетки, координаты и некоторые расстояния в структуре фазы I CsHSO_4 (пр.гр. $I4_1/amd$, $T \geq 414 \text{ K}$),
 $a = 5,718(3) \text{ \AA}$, $c = 14,232(9) \text{ \AA}$

Атом	Позиция	Фактор заполнения	x/a	y/a	z/c
Cs	4b	1	0,5	0,25	0,125
S	4a	1	0,0	0,75	0,125
O	32i	1/2	0,201(3)	0,678(8)	0,067(1)
H	16f	1/4	0,19(1)	0,5	0,0
SO_4 -тетраэдр	S-O		4 x 1,48 \AA		
	O-O		2 x 2,44 \AA		
			4 x 2,40 \AA		
Cs-O_{12} -полиэдр	Cs-O		4 x 3,24 \AA		
			4 x 3,10 \AA		
			4 x 3,78 \AA		

водорода были фиксированы посредине между двумя атомами кислорода, т.к. модель с расщепленным состоянием лишь ненамного улучшила качество подгонки. Уточненное заполнение позиций водорода примерно соответствует его количеству в кристалле.

Результаты показывают, что атомы кислорода действительно разупорядочены по двум положениям, вследствие чего возникают две возможные ориентации тетраэдров SO_4 с разворотом вокруг оси с на $\pm 20^\circ$. Это приводит к сокращению длины водородной связи до 2,78 \AA . Протоны расположены по (16f)-позициям с заселенностью 1/4 и, вследствие динамического поведения системы (наклонов тетраэдров), они вынуждены либо осциллировать около одной пары тетраэдров, совершая прыжки на 2,2 \AA , либо мигрировать по позициям, разнесенным на 2,85 \AA и 3,60 \AA вдоль направлений [100] ([010]) и [001] соответственно. Детали этого процесса, обеспечивающего протонную проводимость кристалла, невозможно получить из наших ограниченных данных, но общие черты явления теперь можно считать понятными. Более подробные и точные данные о координатах и тепловом движении легких атомов можно надеяться получить в нейтронном дифракционном эксперименте на дейтерированном кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с.381.
2. Меринов Б.В. и др. Кристаллография, 1986, 31, с.450.
3. Balagurov A.M. et al. phys.stat.sol. (a), 1987, 100, p. K3.
4. Ozaki T. et al. J. Phys. Soc. Japan, 1982, 51, p.213.
5. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ Р14-84-612, Дубна, 1984.
6. Blinc R. et al. phys.stat.sol.(b), 1984, 123, p. K83.
7. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, Р14-84-684, Дубна, 1984.
8. Pham-Thi M. et al. Sol. St. Comm., 1985, 55, p.265.
9. Yokota S. J. Phys. Soc. Japan, 1982, 51, p.1884.
10. Балагуров А.М. и др. Кристаллография, 1986, т.31, с.1087.
11. Меринов Б.В. и др. Кристаллография, 1987, 32, с.86.
12. Komukae M. et al. J. Phys. Soc. Japan, 1981, 50, p.3187.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 мая 1987 года.