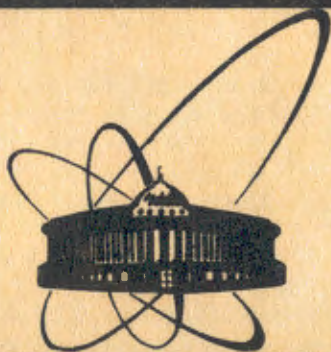


86-555



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-86-555

А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, И.Д.Датт*,
Д.Сангаа

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ УТОЧНЕНИЕ
СТРУКТУРЫ C_6HSO_4
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

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

1986

1. Кристаллы гидросульфата цезия CsHSO_4 принадлежат к бисульфатной группе веществ с общей формулой AHXO_4 , где А - одновалентный атом или атомная группа, $X = \text{S}, \text{Se}$. После открытия^{/1/} в CsHSO_4 и CsHSeO_4 протонной суперпроводимости кристаллы этой группы подробно изучались различными методами, в частности, с помощью дифракции^{/2,3/} и неупругого рассеяния^{/2,4/} нейтронов, в калориметрических и спектроскопических экспериментах^{/5,6/}. В более ранних работах были изучены^{/7/} теплоемкость и диэлектрические постоянные CsHSO_4 , а также исследована^{/8/} пластическая деформация при механическом двойниковании кристаллов.

Экспериментами^{/1-6/} надежно установлено, что в CsHSO_4 в интервале температур от 123 К до точки плавления ≈ 500 К существуют два структурных фазовых перехода из фазы III в II при $T \approx 330$ К и $\text{II} \rightarrow \text{I}$ при $T = 414$ К, причем фаза II проявляет метастабильный характер, а фаза I является суперионной. Атомная структура CsHSO_4 при комнатной температуре установлена рентгенографически^{/9/}: кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/m$, $a = 7,3039$, $b = 5,8099$, $c = 5,4908$ Å, $\beta = 101,51^\circ$, $Z = 2$. /1/

Атом водорода находится в частной 2(c)-позиции (0, 0, 1/2) и связывает тетраэдры SO_4 в отдельные цепи вдоль оси b /длина связи 0 - H - O равна 2,572 Å/. В^{/9/} отмечается, что 2(c)-позиция является, по-видимому, средним положением протона, а на самом деле он разупорядочен /динамически или статистически/ по двум эквивалентным положениям (0,00; 0,05; 0,55) и (0,00; -0,05; 0,45), и можно ожидать, что при низких температурах существует фазовый переход типа упорядочения.

При измерении нейтронных дифракционных спектров от поликристаллического CsHSO_4 выяснилось^{/3/}, что не все наблюдаемые рефлексы могут быть описаны параметрами решетки из^{/9/}. Последующий анализ^{/10/} показал, что соответствие измеренных в^{/3/} и вычисленных межплоскостных расстояний достигается, если параметры элементарной ячейки переопределить по формулам

$$\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c}, \vec{b}' = -\vec{b}, \vec{c}' = 2\vec{c}. \quad /2/$$

Здесь a, b, c и a', b', c' - соответственно параметры старой и новой ячейки. Так как удвоение периода /в направлении c/ не наблюдалось в рентгеновском эксперименте, то естественно предположить, что за него ответственны атомы водорода, т.е. они уже при комнатной температуре упорядочены в соседних по c ячейках таким образом, что при выборе \vec{c} в качестве периода их суперпозиция дает распределение электронной плотности, наблюдавшееся в^{/9/}. Для выяснения справедливости этого предположения мы провели нейтро-

нографическое исследование структуры CsHSO_4 , результаты которого приводятся в настоящем сообщении.

2. Набор дифракционных данных получен на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2/11/ на импульсном реакторе ИБР-2. Позиционно-чувствительная детекторная система дифрактометра позволяла проводить параллельное измерение функции рассеяния в двумерных секторах обратного пространства: $0,1 \text{ \AA}^{-1} \leq H_{hkl} \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta\theta \approx \pm 3^\circ$, где H_{hkl} - модуль вектора обратной решетки кристалла, $\Delta\theta$ - изменение угла Брэгга. Были измерены все порядки отражения от 11 кристаллографических плоскостей, включая базовые, вплоть до $d_{\min} = 0,8 \text{ \AA}$, что дало набор в 57 рефлексов. Основное внимание уделялось измерению рефлексов с нечетным третьим индексом Миллера, т.е. рефлексов, отсутствующих в ячейке /1/. Измерения проведены при фиксированном среднем угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$, часть отражений измерена дополнительно при углах 60, 120 и 136° для оценки эффектов экстинкции.

Параметры элементарной ячейки уточнялись по специально измеренному при $2\theta = 140^\circ$ набору рефлексов от базисных плоскостей с калибровкой по данным от поликристаллического Al_2O_3 . Обработка этих данных методом наименьших квадратов привела к следующим значениям параметров:

$$a' = 8,223(4) \text{ \AA}, b' = 5,814(3) \text{ \AA}, c' = 10,99(1) \text{ \AA}, \quad /3/$$

$$\beta = 119,4(1)^\circ, V_c = 457,7 \text{ \AA}^3, Z = 4.$$

Для сравнения /1/ и /3/ необходимо выполнить пересчет параметров нештрихованной ячейки по формулам:

$$a' = (a^2 + c^2 + 2accos\beta)^{\frac{1}{2}}, b' = b, c' = 2c, \quad /4/$$

$$cos\beta' = -2(c^2 + accos\beta)/(a'c'),$$

которые следуют из /2/. При этом получается

$$a' = 8,216 \text{ \AA}, b' = 5,810 \text{ \AA}, c' = 10,782 \text{ \AA}, \beta' = 119,4^\circ,$$

что хорошо согласуется с /3/.

Предварительные измерения показали, что интенсивность сверхструктурных по отношению к решетке /1/ дифракционных пиков довольно слабая, поэтому набор данных для последующего структурного анализа выполнен в кристалле сравнительно больших размеров: призма неправильной формы с $V \approx 100 \text{ мм}^3$. Интегральные интенсивности дифракционных пиков определялись непосредственно из дву-

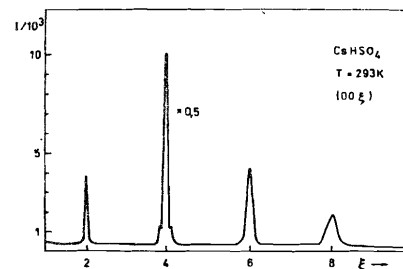
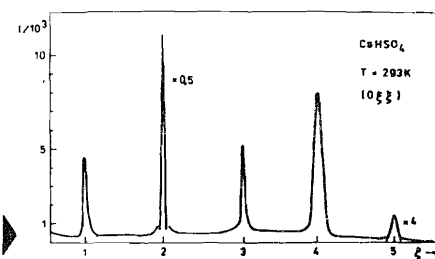


Рис.1. Н-сканирование обратного пространства кристалла CsHSO_4 . Направление 00ξ . Рефлексы с $\xi = 2n+1$ запрещены в пр.гр. $P2_1/c$.

Рис.2. То же, что на рис.1. Направление $0\xi\xi$. Рефлексы с $\xi = 2n+1$ отсутствуют в решетке /1/.



мерных распределений функции рассеяния с помощью программы DOMUS/12/. Кроме того, для анализа систематических погасаний двумерные распределения перекодировались в одномерные с разверткой по модулю H_{hkl} . Примеры таких распределений для направлений (00ξ) и $(0\xi\xi)$ даны на рис.1 и 2. При переходе от интегральных интенсивностей к модулям структурных факторов учитывались эффективный спектр нейтронов/13/, фактор Лоренца в виде множителя λ_{hkl}^4 и фактор поглощения A_{hkl} . Последний рассчитывался в сферическом приближении с радиусом 0,2 см, минимальное значение A_{hkl} для пика (100). $1/\lambda = 10,3 \text{ \AA}$ составило 0,56. Индицирование измеренных пиков проведено по параметрам /3/. Пики (h0l) при $l=2n$ и пики (oko) при $k=2n$ систематически отсутствовали, что однозначно приводит к пространственной группе $P2_1/c$. В то же время пики (hkl) при $k \neq 0$ и $l = 2n+1$, запрещенные в решетке /1/, наблюдались достаточно четко /рис.2/. Сканирование кристаллом вокруг вектора рассеяния показало, что они не связаны с эффектом многократного рассеяния.

3. Анализ модулей структурных факторов проводился методом наименьших квадратов. Свободными параметрами являлись координаты атома водорода и нормировочный коэффициент. Из-за сильного влияния экстинкции /для основных отражений поправка почти всегда превышала 100%/ анализировались только сверхструктурные и слабые основные пики, всего 15 структурных факторов.

Как следует из /2/, связь координат атомов в решетках /1/ и /3/ выражается соотношениями

$$x' = x, y' = -y, z' = (x - z)/2. \quad /5/$$

Приведенная в/9/ оценка смещений атома водорода из частного положения дает, в соответствии с /5/, значения $x'=0$, $y'=0,05$, $z'=0,775$, которые и использовались в качестве начальных значений позиционных параметров. Часть структурного фактора CsHSO_4 , связанную только с водородными атомами, можно записать в виде

$$F_H = 2b_H[\cos 2\pi(hx' + ky' + lz') + e^{i\pi(k+1)} \cos 2\pi(hx' - ky' + lz')] e^{-B/(4dhkl)^2}, \quad /6/$$

где $b_H = -0,374 \cdot 10^{-12}$ см - когерентная длина рассеяния водорода, B - изотропный тепловой параметр, d_{hkl} - межплоскостное расстояние. Для $l=2n+1$ полный структурный фактор F_{hkl} совпадает с F_H и при $x' \approx y' \approx 0$, $z' \approx 3/4$

$$F_{hkl} \sim hx' + 1(z' - 3/4), \quad k=2n+1 \quad /7/$$

$$F_{hkl} \sim ky', \quad k=2n.$$

Из /7/ следует линейный рост структурного фактора с номером порядка отражения. Зависимость, близкая к линейной, действительно наблюдается. Например, экспериментальные значения F_{011} равны 4,0; 10,7 и 15,3 для $l=1, 3, 5$ соответственно. Однако оценка влияния теплового фактора показала, что в значительной степени наблюдающийся рост интенсивности сверхструктурных пиков связан с вкладом теплового диффузного рассеяния /ТДР/.

Процедура уточнения позиционных параметров атома водорода дала значения: $x' = -0,029(6)$, $y' = 0,020(8)$, $z' = 0,78(1)$ с R-фактором, равным 0,22. Попытка варьирования теплового параметра привела к $B = -2,7 \text{ \AA}^2$, что подтверждает большой вклад квазиупругого рассеяния в интенсивности брэгговских пиков. В таблице приведены измеренные и вычисленные межплоскостные расстояния и структурные факторы дифракционных пиков, по которым велось уточнение координат водородных атомов.

Таблица
Измеренные и вычисленные межплоскостные расстояния
(в \AA) и структурные факторы CsHSO_4 при $T_{\text{комн}}$.

h	k	l	$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{выч.}}$	$F_{\text{изм.}}$	$F_{\text{выч.}}$
0	1	1	4,95	4,966	1,25	1,42
0	3	3	1,65	1,655	9,92	7,70
1	1	-1	4,69	4,676	0,16	0,16
3	3	-3	1,57	1,559	1,47	0,34
5	5	-5	0,94	0,935	0,10	0,17
0	2	1	2,75	2,770	4,48	4,67
0	4	2	1,38	1,390	12,98	12,08
0	6	3	0,92	0,927	0,10	0,35
1	2	-1	2,72	2,726	1,40	0,37
2	4	-2	1,37	1,363	0,64	0,71
4	0	-8	1,34	1,345	0,70	0,67
1	1	-2	3,95	3,948	0,38	0,19
2	2	-4	1,98	1,974	0,30	0,39
3	3	-6	1,33	1,316	0,74	0,00
4	4	-8	0,99	0,987	0,10	0,05

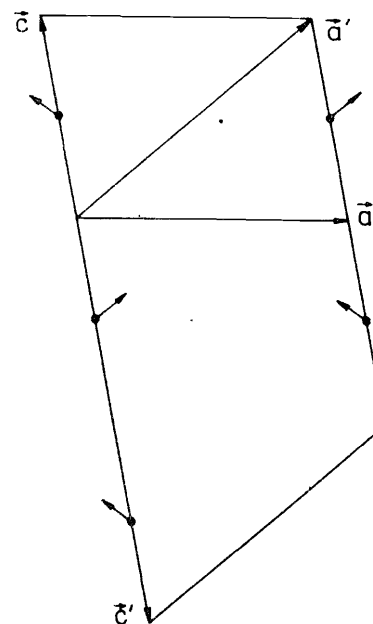


Рис.3. Базовая плоскость элементарной ячейки CsHSO_4 . Выход атомов водорода из частных позиций /стрелки/ приводит к необходимости выбора новой ячейки: исчезает период \vec{a} , появляется период \vec{a}' , удваивается период \vec{c} .

4. Полученные координаты протонов хорошо согласуются с предположением /9/ о том, что атомы водорода на самом деле смещены относительно частной $2(c)$ -позиции. Принципиальным уточнением является вывод об упорядоченном состоянии протонов, а именно: их смещения из частной позиции происходят так, как показано на рис.3 и 4. Упорядоченное состояние протонов приводит к тому, что исчезает плоскость зеркального отражения, а сохранение плоскости скользящего отражения свидетельствует о том, что исходное /до упорядочения/ состояние водородной связи определялось симметричным относительно $2(c)$ -позиции двухъямным потенциалом. Направления смещений протонов вдоль оси b в соседних /по оси c / ячейках противоположны /рис.4/, что приводит к усвоению периода вдоль \vec{c} .

По-видимому, аналогичная ситуация имеет место в кристалле CsH_2PO_4 , структура которого, как отмечается в /9,14/, похожа на структуру CsHSO_4 с точностью до дополнительной водородной связи. При переходе CsH_2PO_4 в сегнетоэлектрическую фазу происходит одномерное упорядочение атомов водорода /15/, связывающих тетраэдры PO_4 вдоль оси b . Однако, как показано в работе /16/, в CsH_2PO_4 существует и антисегнетоэлектрическая фаза, возникающая при наложении внешнего гидростатического давления около 3,3 кбар. Возникновение этой фазы авторы /16/ связывают с появлением слабых

Рис.4. Схема структуры CsHSO_4 /проекция на плоскость $(b\bar{c})$. o - атомы цезия, треугольники - тетраэдры SO_4 , точки - атомы водорода. Смещение водорода по стрелкам приводит к исчезновению зеркальной плоскости, плоскость скользящего отражения остается, период вдоль \vec{c} удваивается. Смещения протонов вдоль соседних винтовых осей антипараллельны.

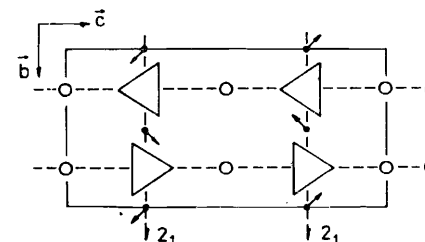


Рис.4. Схема структуры CsHSO_4 /проекция на плоскость $(b\bar{c})$. o - атомы цезия, треугольники - тетраэдры SO_4 , точки - атомы водорода. Смещение водорода по стрелкам приводит к исчезновению зеркальной плоскости, плоскость скользящего отражения остается, период вдоль \vec{c} удваивается. Смещения протонов вдоль соседних винтовых осей антипараллельны.

трехмерных корреляций между цепями тетраэдров, сближающихся под действием давления, в результате чего более выгодной становится антипараллельная ориентация дипольных моментов.

Необходимо отметить, однако, что аналогия между $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 не является полной. В CsH_2PO_4 при переходе из пара- в сегнетофазу возникает дипольный момент, связанный с упорядочением атомов фосфора и кислорода^{/17/}, в то время как в $CsHSO_4$ механизм перехода между фазами II и III совсем другой^{/18/}. Тем не менее антипараллельный сдвиг протонов на водородных связях в соседних цепочках тетраэдров SO_4 позволяет предположить возможность существования антисегнетоэлектрической фазы $CsHSO_4$ при комнатной температуре. Для окончательного решения этого вопроса необходимы измерения петель диэлектрического гистерезиса /желательно в окрестности фазового перехода II→III/ и диэлектрической проницаемости в фазе II.

Авторы благодарны Л.А.Шувалову за интерес к работе и полезные замечания, А.И.Баранову и Б.В.Меринору за прочтение рукописи и полезные обсуждения, Н.М.Щагиной за предоставление монокристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с.381.
2. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P14-84-634, Дубна, 1984.
3. Balagurov A.M. et al. Ferroelectrics, 1985, 63, p.59.
4. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.
5. Blinc R. et al. Phys.St.Sol.(b), 1984, 123, K83.
6. Pham-Thi M. et al. Solid.St.Comm., 1985, 55, p.265.
7. Komukae M. et al. J.Phys.Soc. Japan, 1981, 50, p.3187.
8. Ozaki T. et al. J.Phys.Soc. Japan, 1982, 51, p.213.
9. Itoh K. et al. Acta Cryst., 1981, 1337, p.1908.
10. Балагуров А.М. и др. В сб.: Краткие сообщения ОИЯИ, № 13-85, Дубна, 1985, с.18.
11. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
12. Злоказов В.Б. Comp. Phys. Comm., 1979, 18, p.281.
13. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. ОИЯИ, P3-84-765, Дубна, 1984.
14. Matsunagu H., Itoh K., Nakamura E. J.Phys.Soc. Japan, 1970, 48, p.2011.
15. Frazer B. et al. Phys.Rev.B, 1979, 20, p.2745.
16. Yasuda N. et al. Phys.Lett. 1978, 41, p.1311.
17. Itoh K., Hagiwara T., Nakamura E. J.Phys.Soc. Japan, 1983, 52, p.2626.
18. Меринов Б.В. и др. Кристаллография, 1986, 31, с.450.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 августа 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

P14-86-555

Балагуров А.М. и др.
Нейтроннографическое уточнение структуры CsHSO₄
при комнатной температуре

Проведено нейтроннографическое уточнение положения водорода в кристалле CsHSO₄. Показано, что протоны, связывающие тетраэдры SO₄ в цепочки вдоль оси b, сдвинуты антипараллельно в соседних цепочках. Антипараллельность сдвигов приводит к удвоенному /по отношению к периоду тяжелых атомов/ периоду структуры вдоль c. Кристаллографические данные CsHSO₄ при комнатной температуре следующие: пр. гр. P2₁/c, a = 8,223(4) Å, b = 5,814(3) Å, c = 10,99(1) Å, β = 119,4(1)°, Z = 4. По аналогии с возникновением при P = 3,3 кбар, T < -149°C антисегнетоэлектрической фазы в CsH₂PO₄ высказано предположение о возможности антисегнетоэлектрического состояния CsHSO₄ уже при комнатной температуре.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

P14-86-555

Balagurov A.M. et al.
Neutron Diffraction Refinement of Hydrogen Position
in the CsHSO₄ Crystal at Room Temperature

The refinement of hydrogen position in the CsHSO₄ has been performed on the basis of neutron diffraction data. It is shown that the protons binding the SO₄ tetrahedra in a chain along the b axis are shifted antiparallely into the neighbouring chains. As a consequence, the lattice periodicity (compared with heavy atom periodicity) increases twice along c. The crystallographic data on CsHSO₄ at room temperature are the following: the space group is P2₁/c, a = 8.223 (4) Å, b = 5.814 (3) Å, c = 10.99(1) Å, β = 119.4(1)°, Z = 4. The birth of an antiferroelectric phase in CsH₂PO₄ for P = 3,3 kbar, T < -149°C suggests the possibility of appearance of this phase in CsHSO₄ already at room temperature.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986