

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-97-383

В.С.Шахматов, А.И.Бескровный

СТРУКТУРА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КРИСТАЛЛА
 CsHSO_4 В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Направлено в журнал «Кристаллография»

1997

Структура водородных связей кристалла CsHSO_4
в фазах высокого давления

На основе теоретико-группового анализа структур водородных связей кристалла CsHSO_4 в фазах с известной симметрией построены структуры водородных связей в фазах высокого давления.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1997

Hydrogen Bond Structures of the CsHSO_4 Crystal
in High Pressure Phases

On the basis of group-theoretical analysis of the hydrogen bond structures of CsHSO_4 in phases with known symmetries, the hydrogen bond structures in high pressure phases are constructed.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1997

Введение

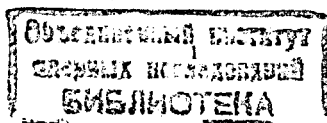
В соединениях с общей формулой $MXAO_4$, где $M = Cs, Rb$; $X = H, D$; $A = S, Se$ наблюдается фазовый переход в суперионную фазу, который сопровождается увеличением на несколько порядков ионной проводимости [1]. Кроме высокой проводимости по ионам водорода (дейтерия), в суперионной фазе наблюдается свойство сверхпластичности. Поляризационно-оптические и механические исследования показали, что кристалл $CsHSO_4$ аналогично глине или пластилину легко меняет свою форму [2].

Фазовый переход в суперионную фазу остается до настоящего времени предметом исследований [3], микроскопическая природа которого не ясна. Отметим здесь, что высокая ионная проводимость возникает в результате переориентационных движений тетраэдров SO_4 , которые приводят также к динамическому разупорядочению сетки водородных связей в суперионной фазе. Кроме того, разупорядочение водородной подсистемы и ориентационное разупорядочение тетраэдров SO_4 могут быть причиной возникновения высокой пластичности в кристалле $CsHSO_4$ [2].

Таким образом, можно предположить, что микроскопический механизм перехода в фазу с высокой проводимостью связан либо с разупорядочением ионов водорода, либо с ориентационным разупорядочением тетраэдров SO_4 , причем эти явления связаны друг с другом.

При изменении температуры и давления кристалл $CsHSO_4$ испытывает ряд других фазовых переходов, в том числе и в фазы с высокой протонной проводимостью I, VI и VII [4,5] (см. рис. 1). Для понимания микроскопической природы этих фазовых переходов необходимо знать кристаллическую структуру и, что особенно важно, структуру водородных связей в различных фазах. Кристаллическая структура фаз при атмосферном давлении (фазы I, II и III на рис. 1) была определена с помощью нейтронной [7,8,9] и рентгеновской дифракции [10,11]. Несмотря на экспериментальные трудности, первые нейтронные исследования фаз высокого давления позволили определить группы симметрии фаз IV и V кристалла $CsHSO_4$ [12,13], однако кристаллическая структура фаз высокого давления не была определена. Предварительный теоретический анализ возможной симметрии фаз высокого давления [14] и экспериментальные результаты [12,13] позволили указать симметрию кристалла $CsHSO_4$ во всех фазах высокого давления [6] и развить феноменологическую теорию фазовых переходов между ними [15]. Кроме того, в работе [15] построены структуры водородных связей в фазах II и III при атмосферном давлении, которые согласуются с экспериментальными наблюдениями [8,10].

В данной работе на основе подхода, предложенного в работе [15], построены структуры водородных связей кристалла $CsHSO_4$ в фазах высокого давления. В следующем разделе обсуждена пространственная симметрия фаз высокого давления в $CsHSO_4$. Затем построены структуры водородных связей в фазах высокого давления. В заключительном разделе приведены результаты работы и обсуждены возможности дальнейших экспериментальных исследований.



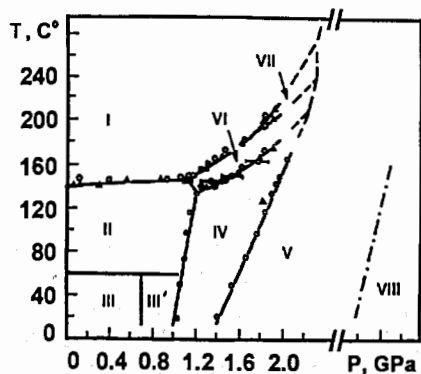


Рис. 1. Фазовая диаграмма кристалла CsHSO₄ в переменных давление-температура. Различные фазы обозначены римскими цифрами I,...,VIII. Непрерывными линиями показаны экспериментально определенные границы фаз [4,5]. Прерывистыми линиями указана возможная экстраполяция границ фаз. Штрихпунктирной линией схематически обозначена граница теоретически предсказанной фазы VIII [6]

Симметрия фаз высокого давления

Кристаллическая структура CsHSO₄ в суперинной фазе I с симметрией D_{4h}^{19} (см. рис.2) была определена с помощью дифракционных исследований [9,11]. Прimitивная ячейка кристаллической решетки, построенная на векторах трансляции $a_1 = (-\tau, \tau, \tau_z)$, $a_2 = (\tau, -\tau, \tau_z)$ и $a_3 = (\tau, \tau, -\tau_z)$, содержит две формульные единицы CsHSO₄, здесь $\tau = a/2$, $\tau_z = c/2$ и $a = 0,5729(9)$ нм, $c = 1,421(1)$ нм - параметры решетки [11].

Фазовый переход из фазы I в фазу II приводит к удвоению объема примитивной ячейки и понижению симметрии $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$. Ось симметрии второго порядка моноклинной фазы C_{2h}^5 направлена вдоль кристаллического направления [110] (или [1-10]) тетрагональной фазы D_{4h}^{19} (см. рис.2). Фаза III имеет такую же моноклинную симметрию C_{2h}^5 и аналогичный удвоенный объем примитивной ячейки по сравнению с фазой I, однако ось симметрии второго порядка моноклинной фазы III направлена вдоль направления [100] (или [010]) тетрагональной фазы I [10].

Для объяснения удвоения объема примитивной ячейки при фазовом переходе $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$ необходимо рассмотреть волновые векторы $k_1 = (110)$, $k_2 = (1-10)$ и $k_3 = (001)$ на границе зоны Бриллюэна. Фазовый переход с волновым вектором k_1 (или k_2) приводит к моноклинной симметрии C_{2h}^5 с направлением оси симметрии второго порядка вдоль кристаллического направления типа [110] (фаза II). Феноменологическая теория этого фазового перехода была развита в работе [16]. Моноклинная фаза симметрии C_{2h}^5 с направлением оси симметрии второго порядка вдоль [100] (фаза III) возникает в результате фазового перехода с волновым вектором k_3 [14].

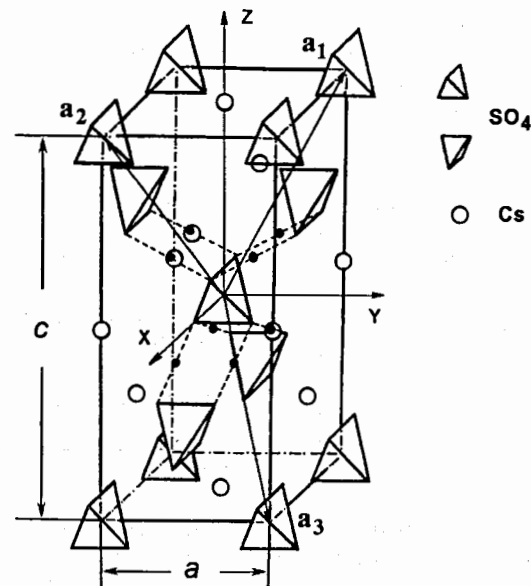


Рис. 2. Кристаллическая ячейка CsHSO₄ в суперинной фазе I. Пунктирными линиями показаны возможные водородные связи только для одного центрального тетраэдра SO₄. Векторы трансляции кристаллической решетки обозначены a_1 , a_2 и a_3

В таблице приведены все возможные фазовые переходы из фазы I, связанные с волновым вектором k_3 . Как видно из таблицы, фазовый переход по неприводимому представлению τ_2 приводит к пространственной группе D_{2h}^{16} , у которой имеется моноклинная подгруппа $C_{2h}^5(x)$ с осью симметрии второго порядка вдоль кристаллического направления x. Аналогичная моноклинная подгруппа $C_{2h}^5(y)$ с осью симметрии второго порядка вдоль кристаллического направления y имеется у группы D_{2h}^6 (неприводимое представление τ_1). Таким образом, фаза III с моноклинной симметрией C_{2h}^5 и направлением оси симметрии второго порядка вдоль кристаллического направления [100] (или [010]) может появиться в результате цепочки фазовых переходов: $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5(x)$ или $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^6 \rightarrow C_{2h}^5(y)$.

Два параметра порядка, описывающие фазовые переходы из орторомбической фазы D_{2h}^{16} в моноклинные фазы $C_{2h}^5(x)$ и $C_{2h}^5(y)$ (см. таблицу), составляют единый двухкомпонентный параметр порядка в тетрагональной фазе D_{4h}^{19} . Аналогичная ситуация имеет место и для двух фазовых переходов из фазы D_{2h}^6 в моноклинные фазы $C_{2h}^4(x)$ и $C_{2h}^4(y)$ (см. таблицу). Следовательно, при изменении температуры (или давления) в CsHSO₄ возможны фазовые переходы $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5(y)$ или $D_{2h}^6 \rightarrow C_{2h}^4(x)$. Экспериментальные исследования [12,13] действительно обнаружили, что фаза высокого давления IV имеет симметрию C_{2h}^2 . Отсюда можно сделать вывод, что в CsHSO₄ реализуется следующая цепочка фазовых переходов: $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5(x)$ и фаза VI имеет симметрию D_{2h}^{16} [6].

Таблица

Возможные фазовые переходы из фазы I, связанные с волновым вектором $k_3 = (001)$ на границе зоны Бриллюэна. В фигурных скобках указаны максимальные моноклинные подгруппы. Направление оси симметрии второго порядка у моноклильных подгрупп указано в круглых скобках

Фаза I	Неприводимое представление	Низкосимметричные фазы
D_{4h}^{19}	τ_1 τ_2 τ_3 τ_4	$D_{2h}^7\{C_{2h}^1(x), C_{2h}^4(y), C_{2h}^5(z)\}$ $D_{2h}^{16}\{C_{2h}^5(x), C_{2h}^2(y), C_{2h}^5(z)\}$ $D_{2h}^5\{C_{2h}^1(x), C_{2h}^2(y), C_{2h}^4(z)\}$ $D_{2h}^6\{C_{2h}^4(x), C_{2h}^5(y), C_{2h}^4(z)\}$

Отметим здесь, что параметр порядка фазового перехода $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^{16}$ (переход между фазами I и VI) и параметр порядка фазового перехода $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$ (переход между фазами I и II) составляют единый параметр порядка для прафазы O_h^7 кристалла $CsHSO_4$ [17]. На этом основании в работе [14] был сделан вывод о том, что последовательность фазовых переходов $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5(x)$ является наиболее вероятной.

Далее, в соответствии с экспериментальными результатами [12,13], фаза V имеет симметрию C_{2h}^2 или C_2^2 . В обоих случаях объем примитивной ячейки равен удвоенному объему примитивной ячейки фазы I. Проанализируем эти две возможности. Из таблицы видно, что моноклинная фаза C_{2h}^2 может появиться в результате цепочки фазовых переходов $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^5 \rightarrow C_{2h}^2(y)$. В полной аналогии с предыдущим анализом переходов между фазами I \rightarrow VI \rightarrow IV, заключаем, что фаза VII имеет симметрию D_{2h}^5 и, кроме того, возможен фазовый переход $D_{2h}^5 \rightarrow C_{2h}^1(x)$ [6]. Новая фаза VIII симметрии C_{2h}^1 схематически показана на рис. 1 штрихпунктирной линией.

Рассмотрим другой случай, когда фаза V имеет симметрию C_2^2 . Теоретико-групповой анализ фаз высокого давления [14] показывает, что фаза симметрии C_2^2 может возникнуть как промежуточная между непроводящей фазой II симметрии C_{2h}^5 с направлением оси симметрии второго порядка вдоль кристаллического направления [110] и фазой D_2^5 . Таким образом, фаза VIII должна иметь симметрию D_2^5 , а о симметрии фазы VII в данной схеме теоретического анализа, ничего определенного сказать нельзя.

Из того факта, что фаза V не граничит с фазой II (см. фазовую диаграмму на рис.1), можно сделать вывод, что более вероятной группой симметрии фазы V является группа C_{2h}^2 . Отметим, что экспериментальное определение только направления оси симметрии второго порядка в фазе V могло бы стать дополнительной проверкой возможной симметрии фазы V. Так, в случае группы C_{2h}^2 ось симметрии второго порядка направлена вдоль [100] (или [010]), а в случае группы C_2^2 - вдоль [110].

В заключение обсудим симметрию фазы III' (см. рис.1), которая была обнаружена в работах [5,18-20]. Из положения этой фазы на фазовой диаграмме (рис.1) можно предположить, что она является промежуточной между фазами III и IV. В этом случае группой симметрии фазы III' является группа C_i^1 [6]. Фаза III' может появиться также в результате фазового перехода II \rightarrow III'. Проведенный выше симметричный анализ фазовых переходов показал, что в $CsHSO_4$ наблюдаются как минимум два различных по симметрии параметра порядка. Например, для волнового вектора k_3 два параметра порядка имеют симметрии τ_2 и τ_3 . Из условий совместности неприводимых представлений [14] следует, что эти параметры порядка, но с волновым вектором k_1 , имеют симметрию τ_1 и τ_2 соответственно. При конденсации параметра порядка симметрии τ_2 (волновой вектор k_1) происходит фазовый переход I \rightarrow II. Дальнейшая конденсация параметра порядка симметрии τ_1 может привести к фазовому переходу II \rightarrow III'. В этом случае фаза III' имеет симметрию C_2^2 .

В следующем разделе с помощью подхода, развитого в работе [15], построены структуры водородных связей кристалла $CsHSO_4$ в фазах высокого давления.

Структура водородных связей в фазах высокого давления

В начале построим структуры водородных связей в фазах II и III, которые были определены в дифракционных экспериментах [8,10]. На рис. 2 показаны восемь позиций в нулевой примитивной ячейке кристалла $CsHSO_4$ в фазе I. Эти позиции с равной вероятностью занимают два протона, следовательно, в фазе I реализуется динамически разупорядоченная сетка водородных связей. Отметим, что протонные позиции в других кристаллических ячейках получаются из позиций, показанных на рис.2, с помощью трансляций на векторы решетки. Кроме того, протон на водородной связи может находиться в двухъямном потенциале, и в этом случае число протонных позиций удваивается.

На рис. 3 показан процесс упорядочения протонов в нулевой примитивной ячейке при конденсации первичного и двух вторичных параметров порядка [15]. Два вторичных параметра порядка имеют волновой вектор $k=0$, поэтому во всех примитивных ячейках происходит одинаковое упорядочение протонов. Конденсация вторичного параметра порядка симметрии B_{2g} приводит к тому, что протоны упорядочиваются в одной из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи (см. рис. 3а). Другой вторичный параметр порядка симметрии E_g (рис. 3б) приводит к дальнейшему частичному упорядочению протонов. Конденсация первичного параметра порядка с волновым вектором $k_1=(110)$ приводит к полному упорядочению двух протонов в нулевой примитивной ячейке (рис. 3с). В произвольной примитивной ячейке с радиусом-вектором R_l занятые и свободные позиции на рис. 3с меняются местами в зависимости от фазового множителя $\exp(-ik_1R_l) = \pm 1$. Структура водородных связей кристалла $CsHSO_4$ в фазе II показана на рис. 4. Как видно из рис. 4, водородные связи ориентированы вдоль кристаллического направления [111], что согласуется с экспериментальными результатами [9].

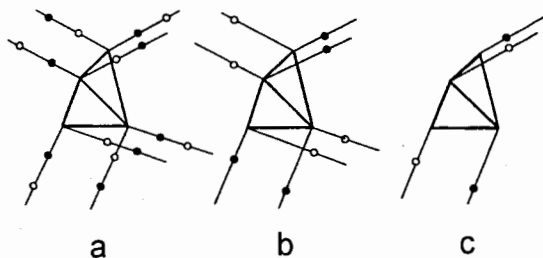


Рис. 3. Процесс упорядочения двух протонов в нулевой примитивной ячейке при фазовом переходе из фазы I в фазу II [15]. Темными кружками показаны занятые позиции, а светлыми кружками - свободные позиции а). Частичное упорядочение протонов при конденсации вторичного параметра порядка симметрии B_{2g} с волновым вектором $k=0$. б). Дальнейшее упорядочение протонов при конденсации вторичного параметра порядка симметрии E_{2g} ($k=0$). в). Полное упорядочение двух протонов при конденсации первичного параметра порядка симметрии τ_2 с волновым вектором $k_1=(110)$

Далее построим структуру водородных связей в фазе III. Согласно проведенному выше симметричному анализу, фаза III возникает в результате следующей цепочки фазовых переходов: фаза I \rightarrow фаза VI \rightarrow фаза III. На рис. 5 показано частичное упорядочение протонов в суперионной фазе VI, которое реализуется только в случае двухъямного потенциала на водородной связи. Конденсация параметра порядка симметрии B_{3g} с волновым вектором $k=0$ приводит к фазовому переходу VI \rightarrow III, а конденсация параметра порядка симметрии B_{2g} - к переходу VI \rightarrow IV. Структуры водородных связей в фазах III и VI показаны на рис. 6а и б соответственно. Как видно из рис. 6а, водородные связи в фазе III направлены вдоль кристаллического направления x . Ось симметрии второго порядка моноклинной фазы III также направлена вдоль x , что полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями [10].

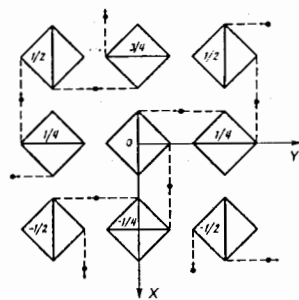


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $CsHSO_4$ в фазе I на плоскость xy . Цифрами указаны координаты тетраэдров SO_4 по оси z . Водородные связи в фазе II показаны пунктирными линиями. Стрелками показаны смещения протонов в одну из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи

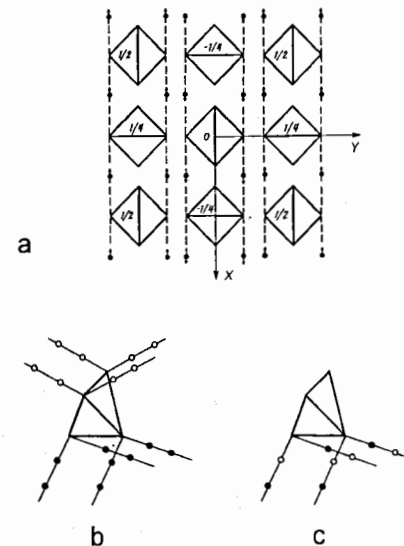


Рис. 5. а). Динамически разупорядоченная сетка водородных связей в суперионной фазе VI. Цифрами указаны координаты тетраэдров SO_4 по оси z . Стрелками показаны смещения протонов в одну из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи. б). Частичное упорядочение двух протонов в нулевой примитивной ячейке при конденсации вторичного параметра порядка симметрии B_{1g} с волновым вектором $k=0$. в). Дальнейшее частичное упорядочение протонов при конденсации первичного параметра порядка симметрии τ_2 с волновым вектором k_3

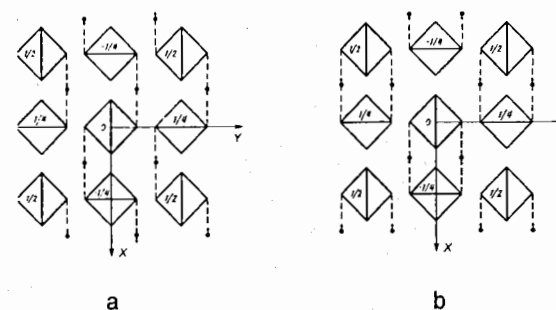


Рис. 6. Структура водородных связей в фазе III (а) и в фазе IV (б). Цифрами указаны координаты тетраэдров SO_4 по оси z . Стрелками показаны смещения протонов в одну из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи

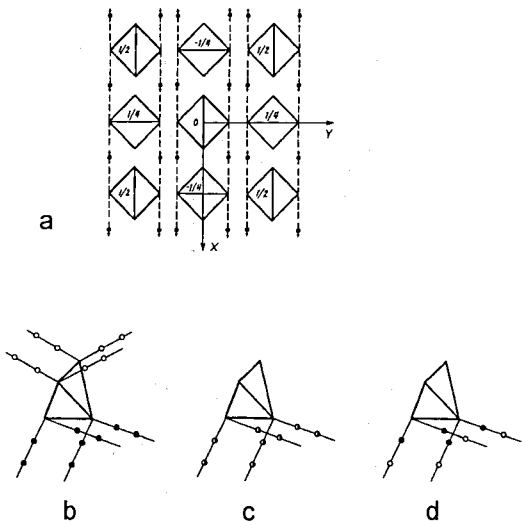


Рис. 7. а). Динамически разупорядоченная сетка водородных связей в суперионной фазе VII. Цифрами указаны координаты тетраэдров SO_4 по оси z . Стрелками показаны смещения протонов в одну из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи. б). Частичное упорядочение двух протонов в нулевой примитивной ячейке при конденсации вторичного параметра порядка симметрии B_{1g} с волновым вектором $k=0$. в) и д). Два варианта возможных частичных упорядочений протонов при конденсации первичного параметра порядка симметрии τ_3 с волновым вектором k_3 . В случае варианта (в), все позиции (на половину заполненные кружки) в примитивной ячейке либо заняты четырьмя протонами, либо пусты, в зависимости от фазового множителя $\exp(-ik_3R) = \pm 1$

Выше было показано, что фаза III' (см. рис. 1) может быть промежуточной между фазами III и VI. В этом случае структура водородных связей в фазе III' аналогична структуре, показанной на рис. 6а, но с разрывами водородных связей и образованием в местах разрывов димерной связи между ближайшими тетраэдрами SO_4 (см. рис. 6б). В случае, если фаза III' появляется в результате перехода II \rightarrow III', структура водородных связей полностью аналогична структуре, показанной на рис. 4.

Далее построим структуры водородных связей в фазах V, VII и VIII. Эти фазы возникают в результате следующих переходов: I \rightarrow VII, VII \rightarrow V и VII \rightarrow VIII. На рис. 7а показана структура водородных связей в суперионной фазе VII. Эта структура построена на основе частичного упорядочения протонов в нулевой примитивной ячейке, которое показано на рис. 7д. Отметим, что упорядочение, показанное на рис. 7с, является менее вероятным из-за возникновения волны зарядовой плотности. На рис. 8 показаны структуры водородных связей в фазах V и VIII. Они представляют собой два разных типа полного упорядочения протонов, возникающего из конфигурации, показанной на рис. 7а.

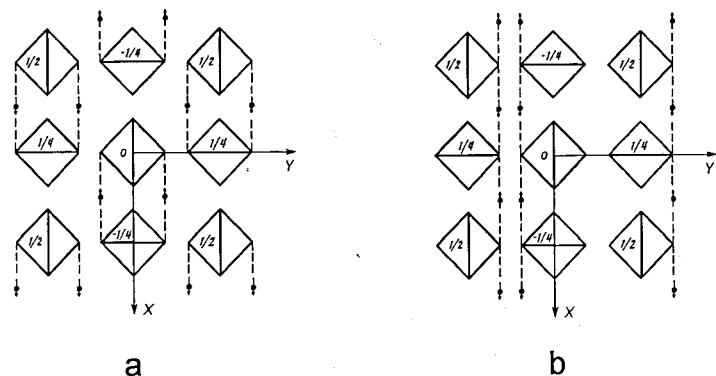


Рис. 8. а). Димерная структура водородных связей в фазе V, которая возникает в результате конденсации параметра порядка симметрии B_{2g} с волновым вектором $k=0$. б). Структура водородных связей в фазе VIII, возникающая в результате конденсации параметра порядка симметрии B_{3g} ($k=0$). Цифрами указаны координаты тетраэдров SO_4 по оси z . Стрелками показаны смещения протонов в одну из двух позиций двухъямного потенциала на водородной связи

В заключение данного раздела построим сетку водородных связей в фазе VIII, в том случае, если эта фаза имеет симметрию D_2^5 . Конденсация трех вторичных параметров порядка симметрии A_{1u} , B_{2g} и B_{2u} с волновым вектором $k=0$ приводит к частичному упорядочению двух протонов в нулевой примитивной ячейке, которое показано на рис. 9б. Отметим, что возможна конфигурация, при которой заняты либо ближайшие позиции к тетраэдру SO_4 (темные кружки на рис. 9б), либо дальние позиции (светлые кружки на рис. 9б). Конденсация первичного параметра порядка симметрии τ_2 с волновым вектором $k_1 = (110)$ приводит к полному упорядочению протонов в нулевой примитивной ячейке. Симметричный анализ допускает две возможные конфигурации, которые показаны на рис. 9с и д. Эти два различных типа упорядочения могут иметь место либо для ближайших позиций (темные кружки на рис. 9б), либо для дальних позиций (светлые кружки на рис. 9б), поэтому на рис. 9с и 9д представлена только одна позиция на водородной связи. На рис. 9а показана структура водородных связей, которая построена на основе конфигурации 9с, причем для построения использованы ближайшие позиции. При использовании дальних позиций, направления стрелок на рис. 9а необходимо изменить на противоположные. Заметим также, что при смещении начала координат на вектор $(0, 1/2, 1/4)$ получается структура водородных связей, которую можно построить на основе конфигурации, показанной на рис. 9д. Как видно из рис. 9а, водородные связи направлены вдоль кристаллического направления $[110]$. Промежуточная фаза V в данном случае будет иметь структуру водородных связей, показанную на рис. 4, но с разрывами и перестройкой водородных связей по типу, представленному на рис. 9а.

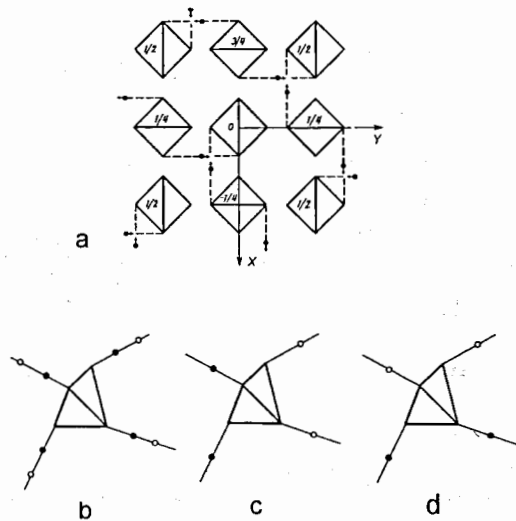


Рис. 9. а). Структура водородных связей в фазе VIII, в случае если фаза VIII имеет симметрию D_2^5 . б). Частичное упорядочение двух протонов в нулевой примитивной ячейке при конденсации трех вторичных параметров порядка симметрии A_{1g} , B_{2g} и B_{2u} с волновым вектором $k=0$. в) и д). Два возможных типа полного упорядочения протонов в примитивной ячейке при конденсации первичного параметра симметрии τ_2 с волновым вектором $k_1 = (110)$, которые приводят к одной и той же структуре (см. рис. 9а)

Обсуждение результатов и выводы

С помощью теоретико-групповых методов построены структуры водородных связей кристалла CsHSO_4 во всех фазах высокого давления. Структуры водородных связей в фазах II и III показаны, соответственно, на рис. 4 и 6а. Эти структуры согласуются со структурами, экспериментально определенными в дифракционных исследованиях [7-11]. Частично упорядоченные структуры водородных связей в суперионных фазах VI (симметрия D_{2h}^{16}) и VII (симметрия D_{2h}^5) приведены на рис. 5а и 7а, соответственно. Полностью упорядоченные структуры водородных связей в фазах IV (C_{2h}^2), V (C_{2h}^2) и VIII (C_{2h}^1) показаны, соответственно, на рис. 6б, 8а и 8. Структура водородных связей в промежуточной фазе III' (C_i^1) представляет собой суперпозицию двух структур, которые показаны на рис. 6а и б.

Отметим также менее вероятную возможность того, что фаза VIII имеет симметрию D_2^5 , а фаза V - симметрию C_2^2 . В этом случае структура водородных связей в фазе VIII приведена на рис. 9а, а структура водородных связей в фазе V является суперпозицией двух структур, показанных на рис. 9а и 4.

Для построения структур водородных связей в данной работе были использованы 16h позиции, которые расположены между ближайшими тетраэдрами SO_4 (см. рис. 2). Более того, учтен двухъямный потенциал на водородной связи, что приводит к удвоению общего

числа позиций (в работе [15] эти позиции обозначены $16h \oplus 16h$). Симметричный анализ показывает, что только на основе удвоенных позиций можно построить сетку водородных связей в суперионной фазе VI с симметрией D_{2h}^{16} . Таким образом, в фазе высокого давления VI должны наблюдаться ангармонические эффекты в динамике протонов. Так как экспериментальные исследования [13] обнаружили только гармоническое поведение протонов в фазе высокого давления V, можно предположить, что ангармонические эффекты в фазе VI будут менее заметными, чем ангармонические эффекты, которые были обнаружены в фазах II и III [13].

Кроме того, интересно экспериментально исследовать влияние других возможных типов протонных позиций (например, 8e позиций [22]) как на статические, так и на динамические свойства сетки водородных связей. Возможно, что 8e позиции играют определенную роль в высокой протонной проводимости [22], поэтому влияние 8e позиций на диффузию протонов можно исследовать в суперионных фазах VI и VII.

В заключение авторы выражают признательность Л.А. Шувалову, А.В. Белушкину и В.П. Дмитриеву за обсуждение результатов работы. Данная работа выполнена при поддержке РФФИ, грант N 96-02-18751.

Литература

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. *Письма в ЖЭТФ*. 1982. Т.436, С.381.
2. Кирпичникова Л.Ф., Урусовская А.А., Мозговой В.И. *Письма в ЖЭТФ*. 1995. Т.62. С.616.
3. Кирпичникова Л.Ф., Поломска М., Воляк Я., Хильчер Б. *Письма в ЖЭТФ*. 1996. Т.63. С.871.
4. Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И., Сеницын В.В., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. *Письма в ЖЭТФ*. 1985. Т.41. С.114.
5. Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А. *ЖЭТФ*. 1991. Т.100. С.693.
6. Shakhmatov V.S. *High Pressure Research*. 1995. V.14. P.67.
7. Балагуров А.М., Белушкин А.В., Бескровный А.И., Вратислав С., Вонсицки Я., Датт И.Д., Длоуга М., Ирак З., Натканец И., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. *Краткие сообщения ОИЯИ*. 1985. N 13-85.С18.
8. Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Savenko B.N., Merinov B.V., Dlouha M., Vratislav S., Jirak Z. *Phys. Status Solidi A*. 1987. V.100. P.K3.
9. Jirak Z., Dlouha M., Vratislav S., Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Gordelii V.I., Datt I.D., Shuvailov L.A. *Phys. Status Solidi A*. 1987. V.100. P.K117.
10. Меринов Б.В., Баранов А.И., Максимов Б.А., Шувалов Л.А. *Кристаллография*. 1986. Т. 31. С. 450.
11. Меринов Б.В., Баранов А.И., Шувалов Л.А. *Кристаллография*. 1987. Т.32. С.86.
12. Belushkin A.V., Shuvailov L.A., Hull S. *Annual report ISIS (Rutherford Appleton Laboratory)*. 1993. V.2. P.A33.

13. Belushkin A.V., Adams M.A., Hull S., Kolesnikov A.I., Shuvalov L.A. *Physica*. 1995. V. B213&214. P. 1034.
14. Шахматов В.С. *Кристаллография*. 1993. Т. 38. С. 176.
15. Plakida N.M., Shakhmatov V.S. *Ferroelectrics*. 1995. V. 167. P. 73.
16. Плакида Н.М., Шахматов В.С. *Известия АН СССР. Сер. физ.* 1987. Т. 51. С. 2107.
17. Шахматов В.С. *Кристаллография*. 1991. Т. 36. С. 1021.
18. Baranowski B., Friesel M., Lunden A. *Z. Naturforsch.* 1986. V.41a. P.733.
19. Baranowski B., Friesel M., Lunden A. *Physica A*. 1989. V.156. P.353.
20. Lunden A., Baranowski B., Friesel M. *Ferroelectrics*. (to be published).
21. Dzhavadov N.A., Rustamov K.A. *Phys. Status Solidi B*. 1992. V.170. P.67.
22. Belushkin A.V., David W.I.F., Ibberson R.M., Shuvalov L.A. *Acta Cryst.* 1991. V.47. P. 161.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 декабря 1997 года.