

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

*На правах рукописи*

МАКАРОВА ИРИНА ПАВЛОВНА

**СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ**

Специальность 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1	
Кристаллы с водородными связями: проблемы и возможные решения .....	16
1.1. Введение .....	16
1.2. Геометрия систем водородных связей .....	19
1.3. Некоторые определения структурного анализа .....	24
1.4. Локализация атомов водорода с использованием метода структурного анализа .....	28
1.5. Учет ангармонических параметров тепловых колебаний атомов при исследовании атомной структуры и фазовых переходов кристаллов .....	43
1.5.1. Изучение структурных фазовых переходов в кристаллах при изменении температуры .....	43
1.5.2. Возможные подходы к учету ангармоничности тепловых колебаний атомов .....	47
1.5.3. Уточнение структуры кристаллов с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний .....	53
1.6. Структура и фазовые переходы в кристаллах $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$ .....	62
1.6.1. Структурные фазовые переходы в кристаллах $\text{CsHSO}_4$ и $\text{CsHSeO}_4$ и их дейтерированных аналогах .....	62
1.6.2. Суперпротонный переход в кристаллах $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ и $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ .....	68
1.6.3. Фазовые переходы в кристаллах $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ и $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ .....	72
1.6.4. Структура кристаллов $\text{KHSO}_4$ и $\text{KHSeO}_4$ .....	73
1.6.5. Структура кристаллов $\text{RbHSO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ и влияние гидростатического давления на их фазовые переходы .....	76
1.6.6. Структура и свойства кристаллов $\text{RbHSeO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ .....	77
1.7. Заключение к Главе 1 .....	82
ГЛАВА 2	
Прецизионные структурные исследования кристаллов $\text{RbHSeO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ .....	83

2.1. Дифракционные экспериментальные данные .....	83
2.2. Структурные модели параэлектрической фазы кристаллов RbHSeO <sub>4</sub> .....	85
2.3. Структурная модель сегнетоэлектрической фазы кристаллов RbHSeO <sub>4</sub> с учетом двойникового .....	89
2.4. Структурные параметры и их изменения при фазовом переходе с учетом двойникового кристаллов RbHSeO <sub>4</sub> .....	92
2.5. Структура параэлектрической фазы кристаллов NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub> .....	94
2.5.1. Локализация атомов водорода .....	94
2.5.2. Структура парафазы при повышении температуры .....	98
2.6. Сравнительный анализ структуры парафаз NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub> и RbHSeO <sub>4</sub> .....	99
2.7. Заключение к Главе 2 .....	106
<b>ГЛАВА 3</b>	
Исследования взаимосвязи структуры и свойств кристаллов M <sub>3</sub> H(AO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	108
3.1. Суперпротонные фазовые переходы в кристаллах M <sub>3</sub> H(AO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	108
3.2. Структурные исследования кристаллов Rb <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	110
3.2.1. Атомная структура сегнетофазы .....	110
3.2.2. Структура высокотемпературной суперпротонной фазы .....	114
3.2.3. Структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе .....	119
3.3. Структурные исследования кристаллов K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	123
3.3.1. Получение кристаллов и их физические свойства .....	123
3.3.2. Структурные данные для монокристаллических образцов .....	127
3.3.3. Дифракционные исследования поликристаллических образцов .....	132
3.3.4. Электронномикроскопические данные о твердофазных реакциях .....	134
3.4. Влияние катионного замещения на структурные фазовые переходы в кристаллах (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	136
3.4.1. Получение и свойства монокристаллов .....	136
3.4.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов .....	143
3.4.3. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> и K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	145
3.5. Заключение к Главе 3 .....	148

## ГЛАВА 4

Исследования взаимосвязи структуры и свойств кристаллов $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$ ..	150
4.1. Получение и свойства кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .....	150
4.2. Атомная структура кристаллов и ее изменения при повышении температуры .....	153
4.2.1. Исследования кристаллов методом рентгеноструктурного анализа ....	153
4.2.2. Исследования структуры кристаллов с использованием синхротронного излучения .....	161
4.3. Влияние катионного замещения на структурные фазовые переходы в кристаллах $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .....	173
4.3.1. Получение и свойства монокристаллов.....	173
4.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов.....	177
4.3.3. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .....	179
4.4. Заключение к Главе 4.....	180

## ГЛАВА 5

Исследование структуры и фазовых переходов в кристаллах смешанных сульфатов-фосфатов цезия .....	183
5.1. Получение и свойства кристаллов сульфатов-фосфатов цезия.....	183
5.2. Структура кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ .....	189
5.3. Структура кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ .....	195
5.4. Сравнительный анализ структурных особенностей кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ .....	200
5.5. Структура кристаллов $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ .....	206
5.6. Заключение к Главе 5.....	212

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ..... 213

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ..... 216

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 221

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Кристаллы  $MnAO_4$ : фазы и их основные кристаллографические характеристики.. 246

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Структурные данные для кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  ..... 249

## ПРИЛОЖЕНИЕ С

Структурные данные для кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  .. 255

## ПРИЛОЖЕНИЕ D

Структурные данные для кристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{K}_{0.96}(\text{NH}_4)_{0.04})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  264

## ПРИЛОЖЕНИЕ E

Структурные данные для кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  
 $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ..... 281

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Установление структурной обусловленности изменений физических свойств кристаллических материалов является фундаментальной научной проблемой, решение которой необходимо для модификации известных или создания новых функциональных материалов с прогнозируемыми характеристиками. Исследуемые в работе кристаллы - представители семейства кислых солей щелочных металлов  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ), в которых наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости порядка  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при относительно невысоких температурах 150 - 400°C. Именно у представителей этого семейства, кристаллов  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$ , в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова А.И. Барановым был обнаружен эффект появления высокой протонной проводимости. По аналогии с супериониками эти кристаллы были названы суперпротониками. Внимание к этому кристаллическому семейству связано с возможностью расширения существующих представлений о природе водородных связей в конденсированных средах и выявления влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов - фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния. Высокая протонная проводимость при умеренных температурах делает этот класс соединений привлекательными для создания материалов для различных электрохимических устройств, включая водородные сенсоры, электролизеры для получения водорода, протонообменные мембраны для топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую, и т.д. Растущие темпы энергопотребления и быстроразвивающаяся водородная энергетика ставят требования совершенствования технологий, и поиск новых высокотехнологичных материалов, включая исследование возможностей для химической модификации

структуры и, соответственно, физических свойств, является одним из перспективных направлений в этой области.

Несмотря на интенсивное развитие ионики твердого тела в течение последних нескольких десятилетий, накопленный экспериментальный материал по исследованию большого числа кристаллов-суперпротонов, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации взаимосвязи структуры и свойств суперпротонных фаз. Это связано как с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, так и с проблемами получения данных о структуре высокотемпературных фаз, с отсутствием информации о структурных модификациях многих уже полученных соединений при изменении внешних условий.

При установлении взаимосвязи между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов структурные исследования являются центральным звеном. Структурный анализ - один из наиболее информативных физических методов установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений, включая минералы и белки. Данные структурного анализа широко привлекаются для решения задач физики твердого тела, структурной химии, молекулярной биологии, физического материаловедения. Повышение точности дифракционного эксперимента и его обработки значительно расширило аналитические возможности структурного анализа, позволило ставить и решать на качественно новом уровне такие задачи, как выявление структурной обусловленности изменений физических свойств и исследование атомного механизма фазовых переходов в кристаллах. Существенно повысилась вероятность успеха при локализации легких атомов в присутствии тяжелых по рентгеновским дифракционным данным. Реальностью стало экспериментальное исследование особенностей распределения электронной плотности, изменений химических связей в кристаллах.

Все кристаллы, результаты исследования которых представлены в работе, обладают структурными фазовыми переходами. Для установления атомного механизма фазового перехода необходимы структурные данные в температурных

интервалах до и после фазового перехода. Как показывает опыт исследования фазовых переходов в водородсодержащих материалах, к которым относятся и исследуемые кристаллы, в этих процессах водородные связи и их изменения часто играют решающую роль, поэтому надежная локализация атомов водорода являлась одной из решаемых в работе задач. Прецизионные структурные исследования монокристаллов по дифракционным данным требуют учета тонких особенностей взаимодействия излучения с образцом. При этом важен анализ не только позиционных параметров, но и параметров тепловых колебаний атомов. Особое внимание в работе обращено на корректный учет теплового движения атомов в кристалле, включая отклонения тепловых колебаний атомов от гармонического закона.

**Целью работы** являлось установление в кристаллах-суперпротониках, представляющих семейство  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ), закономерных взаимосвязей между структурой и физическими свойствами.

### **Задачи исследования**

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определение атомной структуры кристаллов-суперпротоников  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ );
- исследование структурных фазовых переходов в этих кристаллах при изменении температуры;
- изучение влияния изоморфных замещений на фазовые переходы и стабильность суперпротонных фаз в кристаллах, выращенных в системе  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ ;
- выявление структурных изменений в кристаллах, в том числе в системах водородных связей, включая анализ параметров тепловых колебаний атомов, и

установление их корреляции с химическим составом и физическими свойствами.

### Научная новизна

– Впервые для кристаллов-суперпротоников, принадлежащих семейству  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ), установлена взаимосвязь структурных изменений и появления высокой протонной проводимости. Обнаружено динамическое разупорядочение позиций атомов O при суперпротонном фазовом переходе с изменением системы водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему. Определена структура сегнето- и параэластической фаз кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов и проанализированы структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе, в том числе в системе водородных связей.

– Установлена взаимосвязь между структурными перестройками, формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей и появлением суперпротонной проводимости в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  на основе впервые полученных структурных данных о фазовом переходе в суперпротонную фазу. Получены данные о твердофазных химических реакциях в кристаллических образцах  $K_3H(SO_4)_2$  при повышении температуры.

– Впервые показано разупорядочение позиций атомов водорода на водородных связях в параэлектрической фазе для кристаллов  $RbHSeO_4$  и  $NH_4HSeO_4$  и их упорядочение при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, а также обусловленность ориентационной подвижности аммонийных групп координационным окружением по полученным прецизионным структурным данным.

– Определена атомная структура новых кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , являющихся в настоящее время единственными представителями соединений  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$ . Показано, что при повышении температуры происходит диффузия кристаллизационной воды, формирование

новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов Н и каналов для возможного движения атомов К. Уникальность этих кристаллов заключается в обнаруженной соионной проводимости, обусловленной как протонами, так и ионами  $K^+$ , причем калий-ионный транспорт носит одномерный характер.

– В кристаллах  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  и  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  обнаружено, что замещение калия аммонием приводит к изменениям системы межатомных связей, координационного окружения катионов и появлению дополнительных водородных связей, что существенно изменяет кинетику формирования суперпротонных фаз.

– Определена структура кристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ ,  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  и  $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ , выращенных при проведенном впервые систематическом изучении сложной водно-солевой ростовой системы  $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - H_2O$ . Показано, что кристаллы  $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$  отличаются по структурному типу от  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ . При повышении температуры в кристаллах установлен переход в мультифазное состояние.

### **Практическая значимость**

Практическое значение работы определяется актуальностью поставленных задач и возможностью использования полученных результатов для развития современных технологий. Полученные данные существенно расширяют представления о кристаллах-суперпротониках, что важно и для характеристики других водородсодержащих кристаллических материалов. Показана структурная обусловленность физических свойств исследованных кристаллов, в том числе влияние изменений водородной подсистемы на эти свойства и влияние изоморфного замещения, сделаны выводы и обобщения, важные для получения новых функциональных материалов. Экспериментальные данные дополнили базу структурных данных ICSD и могут быть использованы при диагностике новых суперпротонных соединений и интерпретации их свойств. Полученные в работе результаты представляют экспериментальную основу для разработки

микроскопической теории твердого тела для семейства суперпротонных кристаллов, что важно для физического материаловедения. Подходы и методы, использованные в работе, могут быть применены для изучения различных водородсодержащих соединений или кристаллов с фазовыми переходами.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Впервые определена атомная структура и ее изменения при повышении температуры и установлена структурная обусловленность изменений физических свойств, включая появление высокой проводимости, для кристаллов-суперпротоников, представляющих семейство  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ).
- Показано, что при проведении структурных исследований для установления атомных механизмов фазовых переходов наряду с анализом позиционных параметров атомов существенное значение имеют выявление отклонения параметров тепловых колебаний атомов от гармонического приближения и учет ангармонических параметров.
- В кристаллах-суперпротониках при повышении температуры установлено при суперпротонном фазовом переходе динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами  $AO_4$ , что приводит к перестроению системы водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему и в результате к появлению характерной для суперпротонных материалов проводимости.
- Обнаружено, что в кристаллах  $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  диффузия кристаллизационной воды при повышении температуры вызывает модификацию системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную и формирование каналов для возможного движения ионов, что обуславливает появление высокой проводимости. Произшедшая перестройка водородных связей существенно затрудняет обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературных фаз.

– Установлено, что замещение катионов или групп  $AO_4$  даже в малых количествах изменяет систему водородных связей в кристаллической структуре, обуславливая изменение физических свойств, в том числе кинетики формирования высокотемпературных фаз.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность и надежность полученных результатов подтверждается согласием данных, полученных разными методами. Точность структурных данных оценивается общепринятыми в структурном анализе количественными методами. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, а также представлены на российских и международных конференциях.

### **Личный вклад автора**

Вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, выборе подходов к их решению, непосредственном проведении большинства дифракционных экспериментов, определении и уточнении структуры кристаллов методом структурного анализа, анализе и обобщении полученной информации, что отражено в представленных в диссертации публикациях автора. Исследования кристаллов системы  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  проводились под научным руководством автора Е.В. Селезневой (ИК РАН) и вошли в ее кандидатскую диссертацию. Кристаллы для исследований были выращены В.В. Долбининой, к.х.н. В.А. Коморниковым и к.х.н. Н.М. Щагиной (ИК РАН), а также предоставлены академиком К.С. Александровым (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН). Экспериментальные данные по нейтронной дифракции были получены к.ф.-м.н. Е.Э. Ридером и к.ф.-м.н. В.А. Сариним (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), доктором Р. Читра и доктором Р.Р. Чудхари (Bhabha Atomic Research Center, Мумбаи, Индия). Исследования порошковых образцов проводились совместно с к.ф.-м.н. Д.Ю. Чернышовым и к.ф.-м.н. А.С. Михейкиным (ESRF, Гренобль, Франция), к.х.н. А.А. Филаретовым

(ИК РАН). Электрофизические измерения были проведены д.ф.-м.н. А.И. Барановым и к.ф.-м.н. В.В. Гребеневым (ИК РАН), к.ф.-м.н. И.А. Малышкиной, д.ф.-м.н. Н.Д. Гавриловой и д.ф.-м.н. В.К. Новиком (МГУ им. М.В. Ломоносова). Электронно-микроскопические данные были получены к.ф.-м.н. А.Л. Васильевым (ИК РАН). Автор глубоко признателен им, а также профессору В.П. Дмитриеву (ESRF, Гренобль, Франция), профессору А.К. Иванову-Шицу (ИК РАН), члену-корреспонденту РАН Е.В. Антипову и профессору Б.И. Лазоряку (МГУ им. М.В. Ломоносова), всем своим коллегам из Института кристаллографии им. А.В. Шубникова за ценные советы, помощь и конструктивное участие на разных стадиях работы.

Автор выражает искреннюю благодарность своим учителям профессору В.И. Симонову, к.ф.-м.н. Л.А. Мурадян и к.ф.-м.н. Т.Н. Тарховой.

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы были представлены и прошли обсуждение на всероссийских и международных конференциях:

VI Европейская конференция по сегнетоэлектричеству (г. Познань, Польша, 1987); I Всесоюзное совещание «Прецизионные структурные исследования кристаллов» (г. Юрмала, 1988); 12-я, 27-я и 28-я Европейские кристаллографические конференции (г. Москва, 1989, г. Берген, Норвегия, 2012, г. Уорвик, Великобритания, 2013); VII Международная конференция по сегнетоэлектричеству (г. Саарбрюкен, Германия, 1989); V Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (г. Владивосток, 1989); VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (г. Москва, 2007), VII и VIII Национальные конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» (г. Москва, 2009, 2011); XVIII, XX и XXI Всероссийские конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Санкт-Петербург, 2008, г. Красноярск, 2014, г. Казань, 2017);

IX Российско/СНГ/Балтийско/Японский симпозиум по сегнетоэлектричеству (г. Вильнюс, Литва, 2008); XIII Национальная конференция по росту кристаллов (г. Москва, 2008); V, VI, VII и VIII Национальные кристаллохимические конференции (г. Казань, 2009, г. Суздаль Владимирской области, 2011, 2013, 2016); 22-й Международный конгресс по кристаллографии (г. Мадрид, Испания, 2011); XXX и XXXIII Научные чтения имени академика Н.В. Белова (г. Н.Новгород, 2011, 2014); XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г. Черноголовка Московской области, 2011); X Международный симпозиум «Системы с быстрым ионным транспортом» (г. Черноголовка Московской обл., 2012); Конференция стран СНГ по росту кристаллов (г. Харьков, Украина, 2012); Конференция «Лауэ-100. Рентгеноструктурные исследования» (г. Н.Новгород, 2012); XIX Международная конференция по ионике твердого тела (г. Киото, Япония, 2013); XLVII, L, LI, LII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, 2013, 2016, 2017, 2018); 12-е и 13-е Сопещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка Московской обл., 2014, 2016); 23-й Международный конгресс по кристаллографии (г. Монреаль, Канада, 2014); 17-я Международная конференция по твердотельным протонным проводникам (г. Сеул, Корея, 2014); VI и VII Международные конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 2015, 2017); XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (г. Иваново, 2015); 15-я Европейская конференция по химии твердого тела (г. Вена, Австрия, 2015); XIV Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Суздаль Владимирской обл., 2016); I Российский кристаллографический конгресс (г. Москва, 2016); 24-й Международный конгресс по кристаллографии (г. Хайдарабад, Индия, 2017).

### **Публикации по теме диссертации**

Основные результаты диссертации отражены в 34 статьях в отечественных и международных журналах (обозначены в тексте диссертации буквой А) и тезисах к 77 докладам на российских и международных научных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка цитируемой литературы (257 библиографических ссылок) и 5 приложений. Общий объем составляет 287 страниц, включая 73 рисунка и 17 таблиц.

## ГЛАВА 1

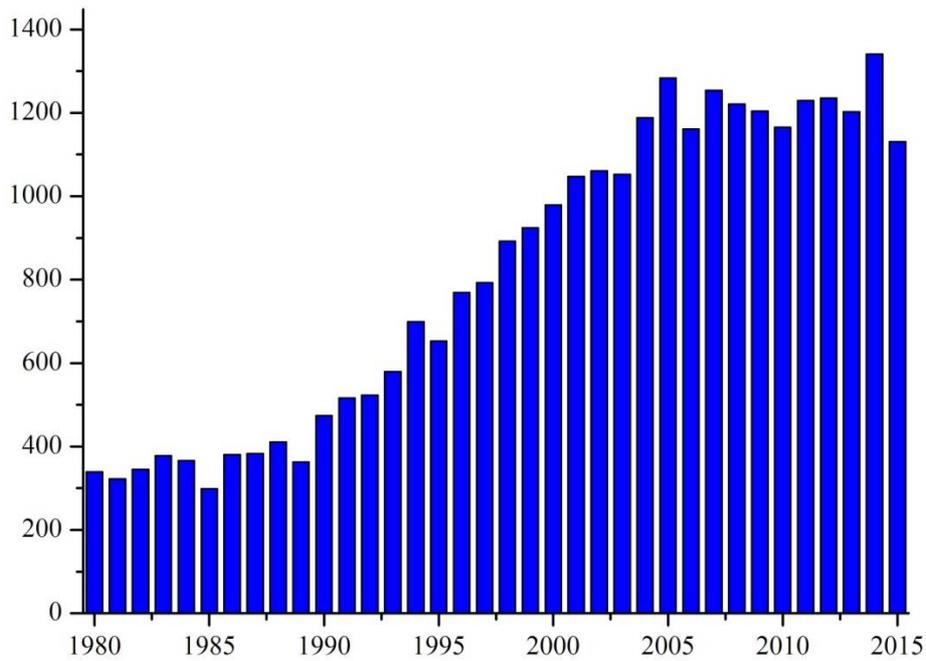
### Кристаллы с водородными связями: проблемы и возможные решения

#### 1.1. Введение

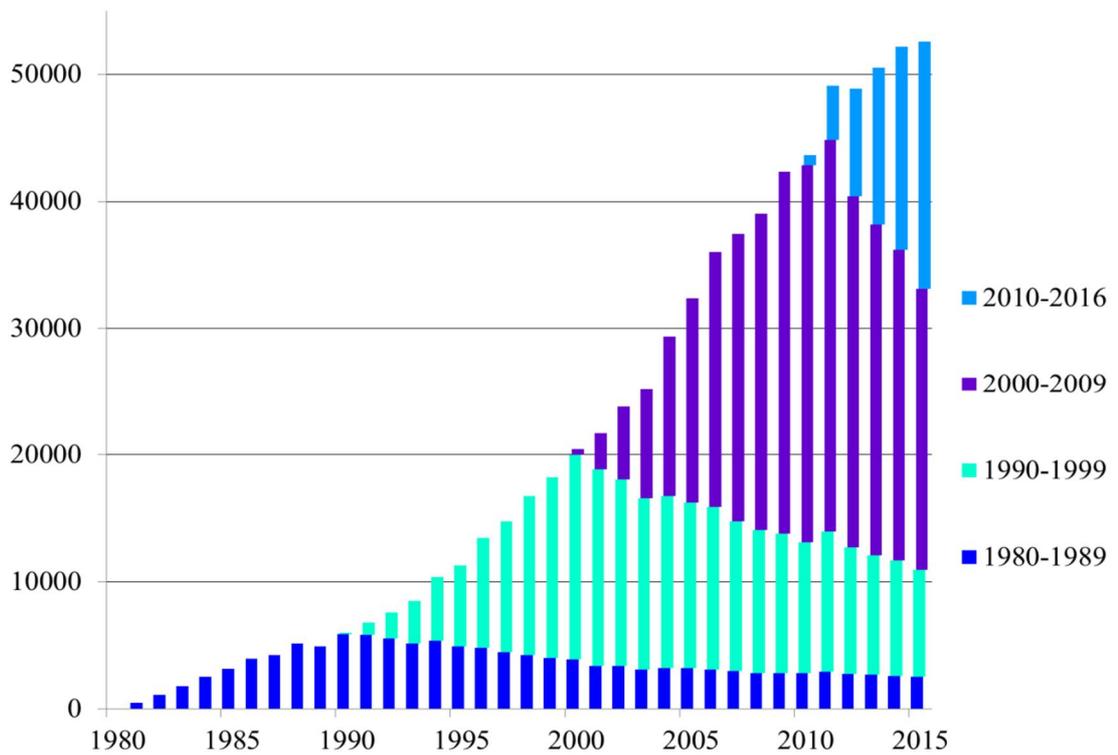
Любое вещество представляет собой соединение взаимодействующих атомов, ионов или молекул. Выделение в структуре исследуемых соединений среди взаимодействий (электростатических, ковалентных или ван-дер-ваальсовых) водородных связей как особого типа, уделяемое им не одно десятилетие большое внимание, посвященные им многочисленные статьи, обзоры, монографии (например, [1 - 4]) обусловлены тем важным влиянием, которое водородные связи оказывают на свойства кристаллических материалов самого широкого спектра, от неорганических до биоорганических, и стремлением выявить взаимосвязь структуры и этих свойств.

Запрос в базе Web of science публикаций, в названии которых упоминается словосочетание «водородная связь», дает порядка 1200 статей ежегодно (рисунок 1.1а), а цитируемость только этих статей (более реальная оценка исследовательской активности в этой области) составляет более 50000 за один год (рисунок 1.1б). Причем статистика наглядно демонстрирует возрастание активности, что обусловлено как совершенствованием исследовательского оборудования и методик, так и увеличением числа водородсодержащих материалов и процессов, в которых водородные связи играют значительную роль.

Понимание структурной обусловленности изменений физико-химических свойств необходимо для построения теории физики и химии твердого тела, для модификации веществ и их свойств, для прогнозирования свойств материалов в различных внешних условиях, для создания новых функциональных материалов с необходимыми свойствами.



а



б

**Рисунок 1.1.** Данные по опубликованным статьям, в названии которых упоминается «водородная связь» (Web of science): число публикаций в год (а); цитируемость этих статей (дополнительно показано цитирование статей разных периодов) (б)

В кристаллах – суперпротониках, общую формулу которых можно записать  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ), в отличие от других водородсодержащих соединений, при фазовых переходах происходят структурные изменения, приводящие к радикальному изменению физико-химических свойств этих материалов, в частности, появляется протонная проводимость порядка  $10^{-3} \div 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (такие большие значения позволяют говорить о наличии суперпротонной проводимости) в температурном интервале до  $\sim 500 \text{ К}$ . Следует подчеркнуть, что суперпротонная проводимость связана со структурными особенностями данных соединений, а не с допирующими добавками. Исследования этих материалов направлены на выявление влияния водородной подсистемы на их физико-химические свойства и стабилизацию фаз с высокой протонной проводимостью.

Впервые эффект аномально высокой протонной проводимости в соединениях  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  был обнаружен в Институте кристаллографии при изучении процессов протонного транспорта в кристаллах  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$  [5]. К настоящему времени о природе суперпротонной проводимости в кристаллах  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ , их структуре и свойствах накоплено достаточно много информации [например, 6, 7, с. 5-62]. Примерно с 2000 г. эти соединения начали активно исследоваться в различных странах с точки зрения возможного использования в качестве протонообменных мембран [8-12]. Необходимо отметить, что в Институте кристаллографии совместно с Институтом источников тока были начаты лабораторные испытания топливного элемента на суперпротонной соли - гидросульфате цезия ( $CsHSO_4$ ).

Следует отметить несколько характеристик суперпротонных кристаллов, важных для практических применений. Высокая протонная проводимость в суперпротониках реализуется в температурном интервале  $T < 300^\circ\text{C}$  - оптимальном для работы топливных элементов. Протонная проводимость этих солей характеризуется низкой энергией активации проводимости ( $\sim 0.24 - 0.35 \text{ эВ}$ ) [6]. В топливных элементах, использующих в качестве ионообменных мембран кислород-проводящие оксиды (на основе  $ZrO_2$ ), для достижения рабочих

характеристик, включая проводимость  $\sigma \approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  по ионам кислорода, необходима высокая рабочая температура, более  $700^\circ\text{C}$ . В топливных элементах с протонообменными мембранами протон переносится ионами оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , и рабочая температура не может превышать  $100^\circ\text{C}$ , что не позволяет увеличить эффективность работы платиновых катализаторов и решить проблему их отравления примесями CO в используемом водороде, повышая температуру. По сравнению с полимерами преимуществом кристаллов-суперпротоников является их абсолютная непроницаемость для топлива и оксиданта, что приводит к повышению эффективности топливных элементов. Важным преимуществом в сравнении с полимерными электролитами типа NAFION и оксидами типа  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{BaCeO}_3$  является высокая стабильность транспортных характеристик суперпротоников, т.к. их проводимость не связана с дефектами.

Данные о структуре кристаллов семейства  $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  позволяют сделать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств и существенном влиянии систем водородных связей.

## 1.2. Геометрия систем водородных связей

Протонная проводимость - частный случай ионной проводимости, когда носителем заряда выступает ядро атома водорода - протон. Для реализации в кристалле суперионной проводимости [7] необходимо, во-первых, наличие в структуре кристаллографически, а, значит, и энергетически эквивалентных (или очень близких по параметрам) позиций с заселенностью меньше единицы, т.е. наличие в элементарной ячейке кристалла пустых мест, по которым ион может перемещаться (например, вакансий, возникших при введении примесей). Во-вторых, между такими позициями энергетические барьеры должны быть небольшими, чтобы ион мог их преодолеть. В-третьих, необходимо наличие в структуре сетки “каналов” для возможности перемещения ионов на макроскопические расстояния.

Одно из отличительных свойств протона - это способность к образованию водородных связей [1]. Энергия водородной связи изменяется в широких пределах от 0.13 до 1.15 эВ (в зависимости от ее длины - при увеличении длины энергия связи уменьшается), что меньше соответствующих значений для ионной и ковалентной связей (2.17 – 8.6 эВ), но больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (0.08 – 0.13 эВ).

Общепринятой для описания водородной связи является донорно-акцепторная модель [4]. В процессе образования ковалентной полярной связи D–H электронная плотность смещается с атома водорода в направлении элемента D - донора, и в результате атом водорода приобретает частичный положительный заряд, а атом D – частичный отрицательный:  $D^{\delta-}-H^{\delta+}$ . Возникший частичный положительный заряд на атоме водорода позволяет ему притягивать другой электроотрицательный атом A - акцептор. Таким образом, основной вклад в образование водородной связи вносят электростатические взаимодействия. Схематично ее структуру можно представить как  $D^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots A$  (рисунок 1.2). Экспериментальные данные показывают, что расстояние D–H составляет  $\approx 1 \text{ \AA}$ , тогда как величины расстояний  $H\cdots A$  составляют более широкий интервал, до  $3 \text{ \AA}$  и более, что позволяет определять водородную связь как связь между группой D–H и атомом A (таблица 1.1).

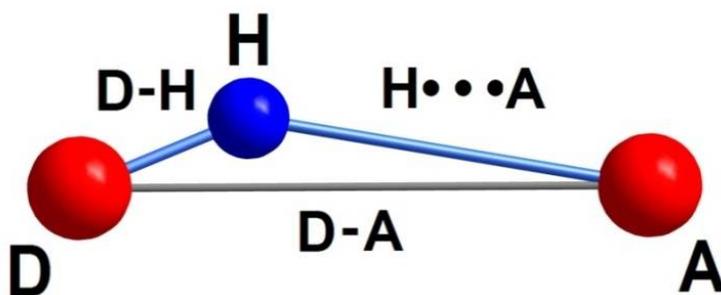
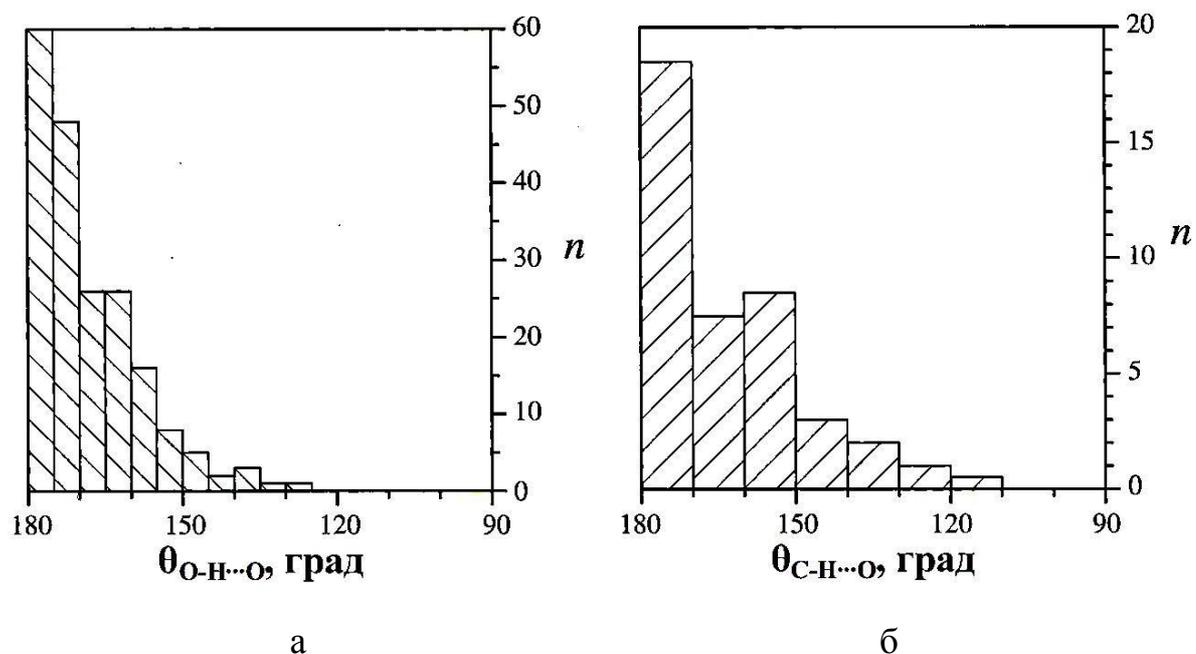


Рисунок 1.2. Схематическое изображение водородной связи

**Таблица 1.1.** Примеры расстояний D–H и H···A (Å) [3, 4]

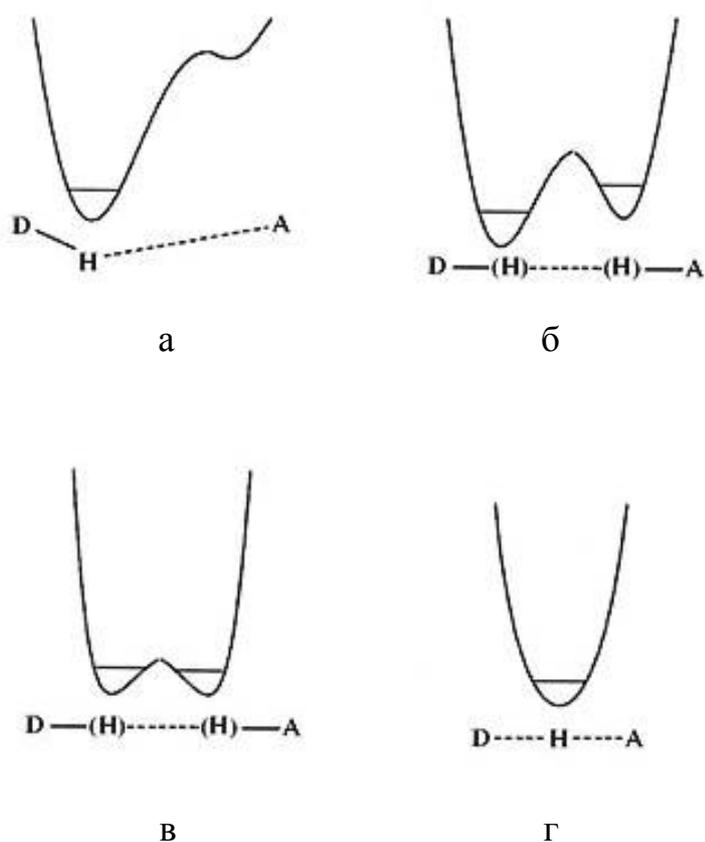
				H-H 0.742
				H···H 2.40
H-B 1.19	H-C 1.083	H-N 1.009	H-O 0.983	H-F 0.917
H···B ≈3.00	H···C 2.90	H···N 2.75	H···O 2.72	H···F 2.67
H-Al 1.59	H-Si 1.50	H-P 1.42	H-S 1.338	H-Cl 1.27
	H···Si 3.30	H···P 3.00	H···S 3.00	H···Cl 2.95
H-Ga 1.62	H-Ge 1.51	H-As 1.52	H-Se 1.46	H-Br 1.42
	H···Ge ≈3.1	H···As 3.05	H···Se 3.10	H···Br 3.04
	H-Sn 1.71	H-Sb 1.70	H-Te 1.69	H-I 1.61
		H···Sb ≈3.3	H···Te 3.26	H···I 3.18

Эмпирически для водородных связей установлена корреляция: более сильные - более линейные (т.е. угол  $\angle D-H\cdots A$  близок к 180 град). Такое соотношение наблюдается и для коротких связей с характерным угловым диапазоном от  $160^\circ$  до  $180^\circ$ , и для более слабых водородных связей, хотя и с более широкими угловыми распределениями (рисунок 1.3).



**Рисунок 1.3.** Распределение по углам  $\theta$  (град) связей O–H···O (а) и C–H···O (б) [4]

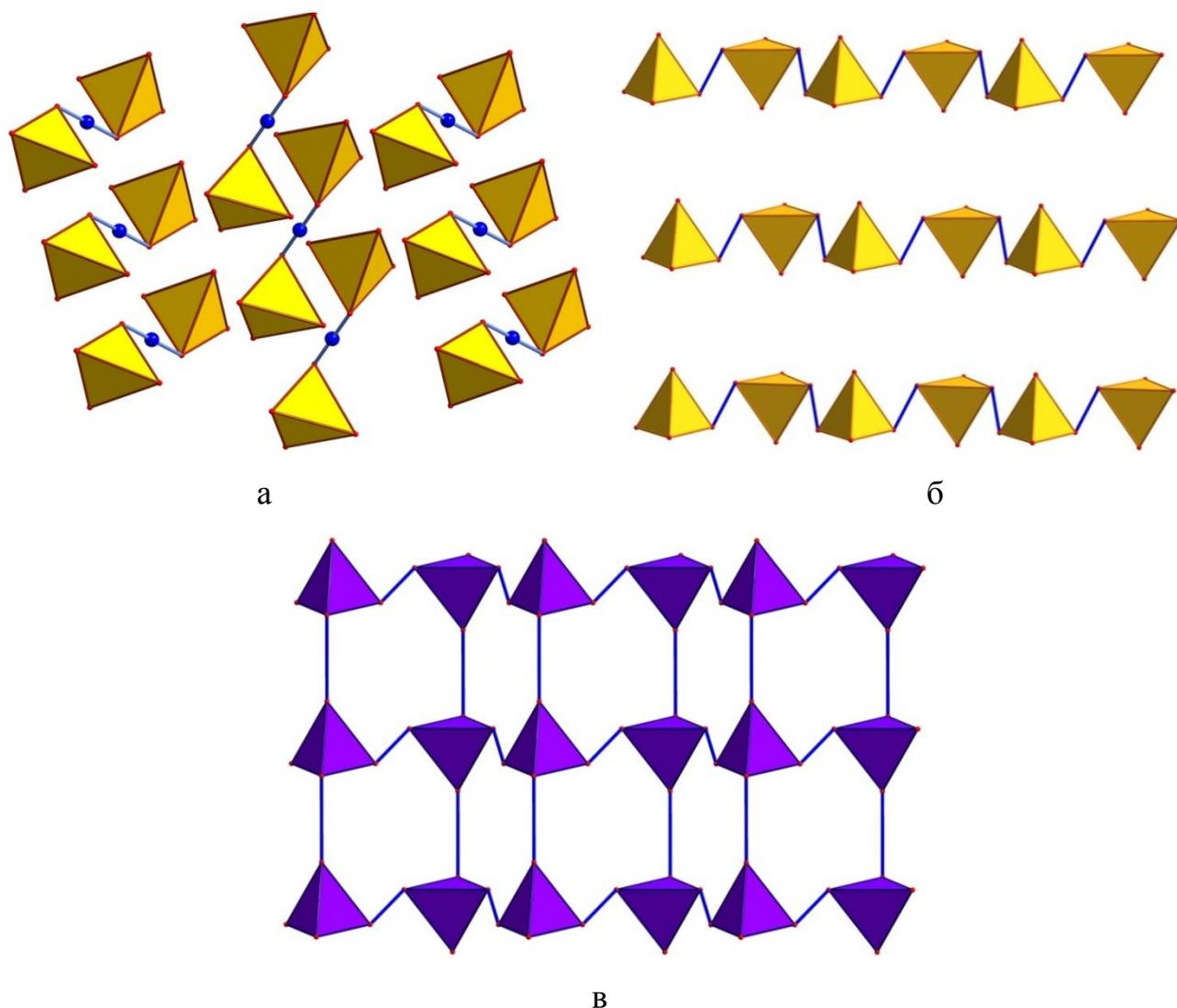
Структурные исследования с использованием рентгеновского излучения и нейтронов показали, что водородные связи могут описываться с помощью потенциальной кривой (или потенциала) различной формы – асимметричной или симметричной, с одним минимумом или двумя (рисунок 1.4 [4, с. 60, 13, с. 26]). Для сильных водородных связей, длина которых варьируется в пределах 2.3-2.6 Å, характерен одноминимумный потенциал и только одно кристаллографическое положение протона. Двухминимумный потенциал соответствует разупорядоченному положению протона на водородной связи.



**Рисунок 1.4.** Варианты формы потенциала водородной связи: асимметричная, одноминимумная с высоким барьером в случае удлиненной слабой связи (а), асимметричная, двухминимумная со средним барьером (б), симметричная, двухминимумная с низким барьером в случае короткой сильной связи (в), симметричная, одноминимумная в случае короткой и очень сильной связи (г)

Образование водородной связи существенно влияет на структуру кристаллов, их физико-химические свойства, термодинамическую устойчивость кристаллического состояния. В обычном случае атомы водорода в кристаллической структуре занимают полностью одну или несколько кристаллографических позиций, и образованные с их участием водородные связи составляют упорядоченную систему. Системы водородных связей можно характеризовать размерностью [6]: ноль-мерные, одномерные, двумерные или трехмерные сетки объединяют структурные единицы соответственно в димеры (например, в сегнетоэлектрических фазах  $M_3N(AO_4)_2$ ), цепочки (например, в  $CsHSO_4$ ), слои или трехмерные структуры (например, в  $CsH_2PO_4$ ) (рисунок 1.5). Такая классификация оказывается полезной, в частности, при исследовании анизотропии физических свойств кристаллов. Также могут наблюдаться сочетания структурных единиц различной мерности: например, в кристаллах  $KHSO_4$  при комнатной температуре имеются и димеры, и цепочки из тетраэдров  $SO_4$ , объединенных водородными связями, или более сложные системы, например, в кристаллах с двумя типами тетраэдров  $AO_4$ , в том числе бифуркатные связи. Более сложные системы водородных связей наблюдаются в супрамолекулярных комплексах, включающие внутримолекулярные и межмолекулярные связи.

Характерная особенность кристаллов-суперпротоников – происходящие при фазовых переходах изменения в системах водородных связей. Целью этой работы и являлось установление взаимосвязи между этими изменениями и наблюдаемыми аномалиями физико-химических свойств. Этим объясняется особое внимание, уделяемое локализации атомов водорода и выявлению изменений водородных связей при проведении структурных исследований кристаллов-суперпротоников.



**Рисунок 1.5.** Системы водородных связей: 0D-система (димеры) (а); 1D-система (цепочки) (б); 3D-система (в)

### 1.3. Некоторые определения структурного анализа

Подавляющее большинство структурных исследований проводится с использованием метода рентгеноструктурного анализа, что обусловлено его наибольшей эффективностью для установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений, минералов, белков и т.д. Современный структурный анализ включает еще два структурных метода: нейтронографический и электронографический. Эти три метода имеют общие принципы, т. к. основаны на дифракции, но и свою специфику, обусловленную характером взаимодействия: рассеянием рентгеновских лучей на электронах

атомов, потока нейтронов - на ядрах, рассеяния потока электронов электростатическим полем ядер и электронов. Необходимо заметить, что важную информацию об атомах водорода и водородных связях, дополняющую структурные данные, дают также спектроскопические методы, метод ядерного магнитного рассеяния и другие.

Основы структурного анализа изложены во многих учебниках и монографиях [например, 14-18]. Суть структурного анализа – это извлечение структурной информации из дифракционной картины кристалла. Одна из исходных экспериментальных величин в структурном анализе – измеренная интенсивность дифракционного отражения  $I_{hkl}$ , которая пропорциональна структурному фактору  $|F_{hkl}|^2$ . В случае дифракции монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  в монокристалле с объемом  $V_k$

$$I_{hkl} = I_0 \cdot \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left( \frac{\lambda^3 V_k}{V^2} \right) A \cdot L \cdot p \cdot \varepsilon \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (1.1)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей,  $A$  – поправка на поглощение в кристалле,  $L$  – геометрическая поправка (Лорентца),  $p$  – поляризационная поправка,  $\varepsilon$  – поправка на экстинкцию,  $V$  – объем элементарной ячейки,  $e$ ,  $m$  – заряд и масса электрона и  $c$  – скорость света.

Уравнение, устанавливающее связь плотности распределения электронов  $\rho(x, y, z)$  в любой точке объема элементарной ячейки кристалла с амплитудами и фазами волн рассеянного этой электронной плотностью рентгеновского излучения, имеет вид

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{i2\pi\Phi(hkl)} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}, \quad (1.2)$$

где суммируются Фурье-трансформанты волн электромагнитного излучения, рассеянных данной точкой объема элементарной ячейки в направлениях узлов  $hkl$  обратной решетки кристалла с учетом их относительных амплитуд  $|F_{hkl}|$  и фаз  $e^{i2\pi\Phi(hkl)}$ , т.е. электронная плотность вычисляется суммированием по ряду Фурье.

Если перейти от рассмотрения распределенных по дискретным позициям точечных атомов к непрерывному распределению электронной плотности  $\rho(\vec{r})$  в элементарной ячейке кристалла (с объемом  $V$ ), то формула для структурной амплитуды записывается:

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i2\pi(\vec{S} \vec{r})} dV_r, \quad (1.3)$$

где вектор  $\vec{S}$  - вектор рассеяния

$$\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}, \quad |\vec{S}| = \frac{2\sin \theta}{\lambda}, \quad (1.4)$$

$\vec{k}_0, \vec{k}$  - направления падающего и рассеянного пучка рентгеновских лучей.

По своей математической форме этот интеграл является интегралом Фурье. Обратное Фурье-преобразование восстанавливает электронную плотность  $\rho(\vec{r})$  из структурных факторов:

$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{S}) e^{-i2\pi(\vec{S} \vec{r})} dV_s. \quad (1.5)$$

Информацию о структурных амплитудах  $|F(\vec{S})|$  дают измеренные интенсивности дифракционных отражений, и фактически поиск/решение атомной структуры сводится к решению фазовой проблемы. Функция  $F(\vec{S})$ , описывающая рассеяние, задана в пространстве вектора  $\vec{S}$ , так называемом обратном пространстве.  $F(\vec{S})$  является «образом» в обратном пространстве функции  $\rho(\vec{r})$ , описывающей атомное строение в реальном пространстве.

Структурный фактор  $F(hkl)$  выражается суперпозицией волн, рассеянных всеми атомами ячейки:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (1.6)$$

$f_j$  - атомный фактор рассеяния  $j$ -го атома с координатами  $x, y, z$  при угле дифракции, соответствующем отражению  $hkl$ . Атомный фактор рассеяния (функция атомного рассеяния, атомная амплитуда) определяет рассеяние изолированным атомом и выражается формулой:

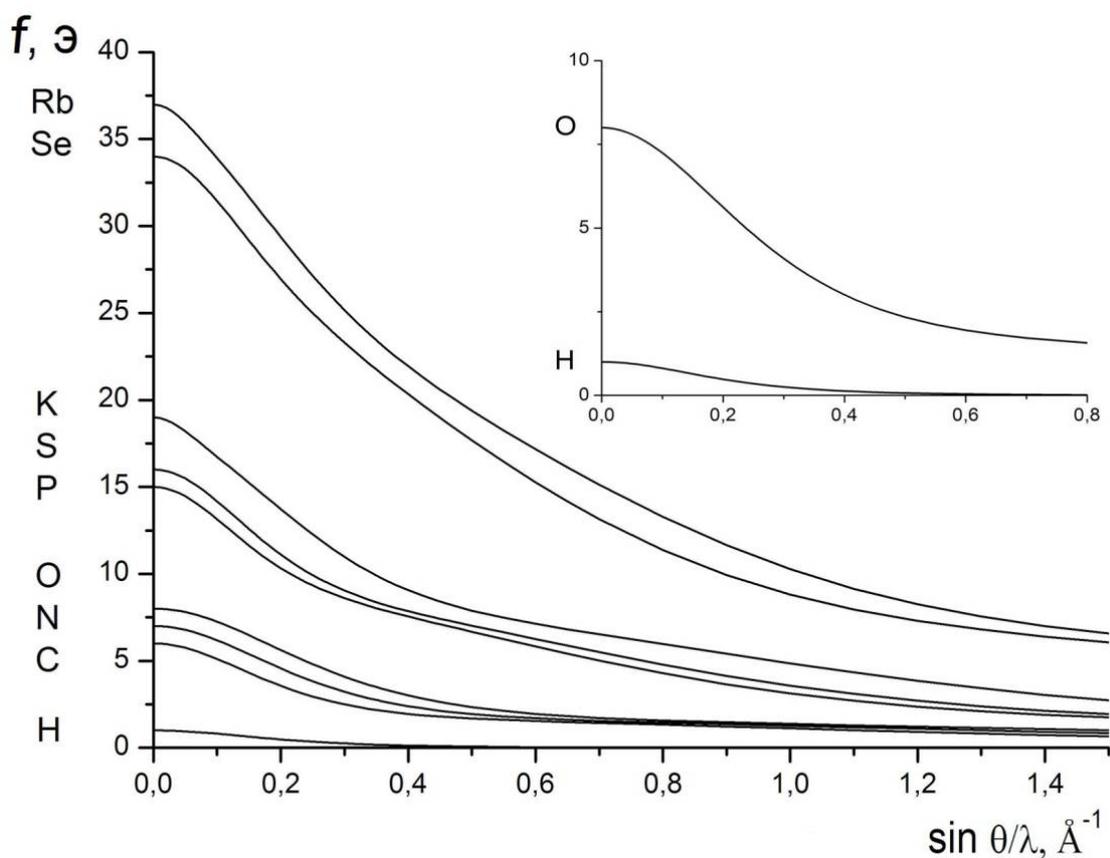
$$f(\vec{S}) = \int_{V_a} \rho_a(\vec{r}) e^{i2\pi(\vec{S} \vec{r})} dV_r, \quad (1.7)$$

в которой функция  $\rho_a(\vec{r})$  описывает плотность распределения электронов в атоме с объемом  $V_a$ .

Если рассматривать рассеяние рентгеновских лучей в приближении атома с сферически-симметричными электронными оболочками,  $\rho_a(\vec{r}) = \rho_a(r)$ , и в сферических координатах

$$f(s) = \int 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin \vec{s} \vec{r}}{\vec{s} \vec{r}} dr, \quad (1.8)$$

где  $s = 2\pi|\vec{S}| = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ . Физический смысл атомного фактора  $f$  заключается в том, что он определяет во сколько раз амплитуда рассеянной атомом волны больше амплитуды волны, рассеянной отдельным электроном в том же направлении, и при рассеянии по ходу первичного пучка (при угле  $2\theta = 0$ ) он равен числу электронов в атоме. В настоящее время  $f(s)$  вычислены методами квантовой механики с большой точностью для всех атомов и табулированы [19]. При «обычной» дифракции атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей  $f$  находится в функциональной зависимости от  $\sin \theta / \lambda$  (рисунок 1.6).



**Рисунок 1.6.** Зависимость атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей  $f$  от  $\sin \theta / \lambda$  для некоторых элементов

Если длина волны рассеиваемого рентгеновского излучения приближается к краю поглощения рассеивающего атома, то начинают проявляться дополнительные процессы, обусловленные распределением электронов по энергетическим уровням атома, и происходит существенное изменение интенсивности дифракции, которое традиционно называют аномальным рассеянием. Эта дополнительная зависимость атомного фактора рассеяния от длины волны падающего излучения учитывается с помощью добавки к атомному фактору дисперсионных членов  $f'$  и  $f''$ :

$$f(\vec{S}, \lambda) = f_0(\vec{S}) + f'(\vec{S}, \lambda) + if''(\vec{S}, \lambda). \quad (1.9)$$

Эффект аномального рассеяния может служить очень эффективным средством для повышения контраста между химическими элементами близко расположенными в периодической таблице и для выявления их распределения по позициям в элементарной ячейке [18, с. 376-412].

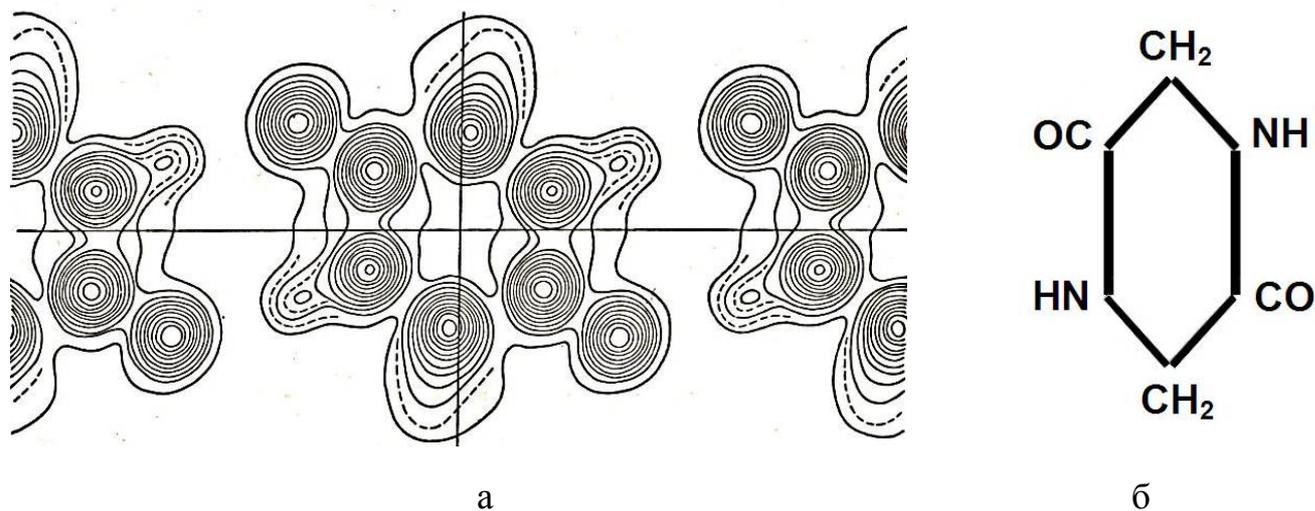
#### **1.4. Локализация атомов водорода с использованием метода структурного анализа**

Преобразования Фурье (1.3, 1.5) используются для описания явлений дифракции любых излучений на объектах, строение которых соизмеримо с соответствующей длиной волны. Определение атомной структуры, ее уточнение и локализация атомов водорода с использованием рентгеновского излучения, нейтронов или электронов имеет свои особенности. Сравнение атомных факторов рассеяния (рисунок 1.6) [19]) показывает, что при  $\sin \theta / \lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  доля рассеяния атомов водорода в интенсивности рентгеновских отражений становится очень малой. Атом водорода является самым легким – содержит только один электрон, и расстояние от водорода до атома донора  $\approx 1 \text{ \AA}$  - наименьшее из всех возможных межатомных расстояний. Соответствующий водороду пик на распределениях электронной плотности существенно меньше в сравнении с другими атомами. Наиболее четко его можно выделить на сечениях разностной электронной

плотности, проходящих вдоль водородной связи, а повышению «контрастности» может способствовать использование отражений с  $\sin \theta / \lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  [A1].

Несмотря на то, что рентгеноструктурный метод является наиболее часто используемым для определения атомной структуры, первым методом, с помощью которого были обнаружены атомы водорода в кристаллах, был электронографический. Анализируя электронограммы поликристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , В.Е. Лашкарев и И.Д. Усыкин в 1933 г. определили методом проб и ошибок в кристаллической решётке положения атомов водорода, расстояние N-H равное  $0.95(7) \text{ \AA}$ , а также установили разупорядочение группы  $\text{NH}_4$  по двум положениям [20].

Выдающаяся роль в создании электронной структурной кристаллографии принадлежит Б.К. Вайнштейну и З.Г. Пинскеру. Применение метода Фурье в электронографии было успешно использовано З.Г. Пинскером, Б.К. Вайнштейном и А.Н. Лобачевым для исследований парафина, уротропина, мочевины, дикетопиперазина и других соединений, и при этом удалось зарегистрировать позиции атомов водорода (например, рисунок 1.7 [21, с. 274-294, 22, 23]).



**Рисунок 1.7.** Проекция потенциала (а) структуры дикетопиперазина (б), играющего важную роль в строении белков, – почти неискаженное изображение цепи молекул (в условных единицах) [21]

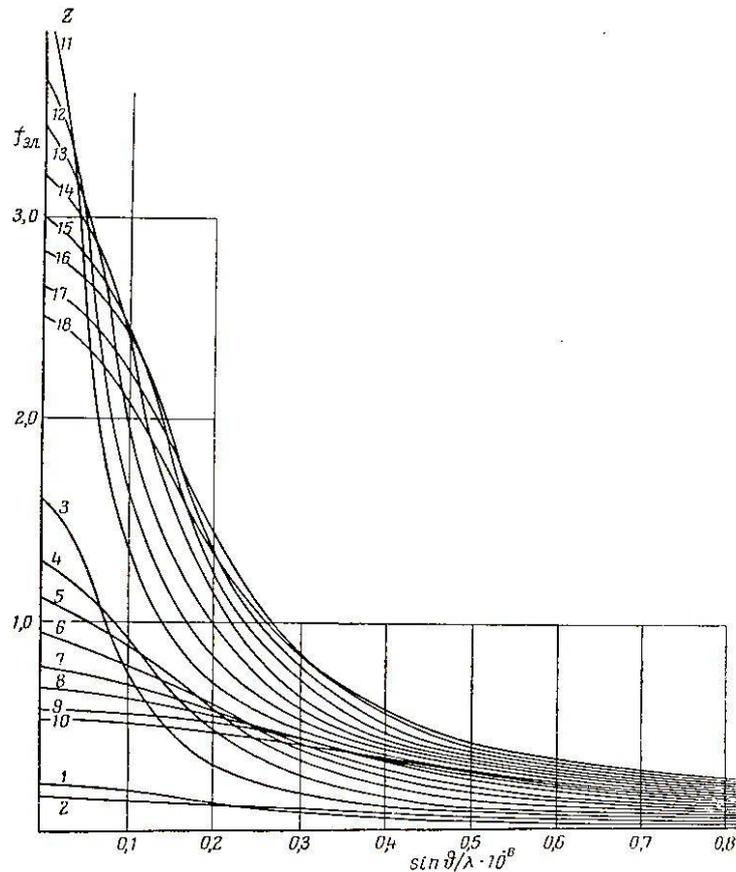
В [21] подробно изложена теория структурной электронографии, а также показаны возможности ее использования как метода структурного анализа. Рассеяние электронов происходит вследствие взаимодействия их с электростатическим потенциалом атомов  $\varphi_a(\vec{r})$ , который определяется потенциалом положительно заряженного ядра и потенциалом экранирующих его отрицательно заряженных электронных оболочек. Если подставить в (1.7) и (1.8) вместо функции электронной плотности  $\rho_a(\vec{r})$  потенциал атома  $\varphi_a(\vec{r})$ , то получим атомные амплитуды  $f_s$  рассеяния электронов. Потенциал  $\varphi(\vec{r})$ , являющийся «рассеивающей материей» для электронов, связан с распределением плотности положительных и отрицательных зарядов  $\rho(\vec{r})$  уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -4\pi e[\rho_+(\vec{r}) - \rho_-(\vec{r})]. \quad (1.10)$$

С учетом этой зависимости можно вывести уравнение Мотта, связывающее атомные амплитуды рассеяния электронов ( $f_s$ ) и рентгеновских лучей ( $f_p$ ):

$$f_s(s) = \left( \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right) \left( \frac{Z - f_p(s)}{s^2} \right) = \left( \frac{m e^2}{2h^2} \right) \left( \frac{Z - f_p(\sin \theta / \lambda)}{(\sin \theta / \lambda)^2} \right) \quad (1.11)$$

( $h$  – постоянная Планка). На основе этих формул рассчитаны таблицы  $f_s$  для всех элементов периодической системы. На рисунке 1.8 показаны кривые  $f_s$  для ряда легких атомов [21]. Было установлено, что амплитуды  $f_s(s)$  в меньшей степени зависят от атомного номера  $Z$ , в среднем  $f_s(0) \sim Z^{1/2}$ , по сравнению с амплитудами для рентгеновского излучения, для которого  $f_p(0) = Z$ , поэтому в электронографии относительный вклад легких атомов в рассеяние в присутствии тяжелых больше, чем в рентгенографии. Например, потенциал в центре пика атома водорода  $\varphi(0)_H \approx 30 - 35$  в; атома углерода  $\varphi(0)_C \approx 150$  в, и соотношение этих величин составляет  $\sim 4.5$  при отношении атомных номеров 6 [21]. При проведении рентгеноструктурного анализа соотношение высот аналогичных пиков электронной плотности с учетом теплового движения отличается более чем на порядок – в 12-15 раз, что существенно усложняет локализацию атомов H. Обнаружение по электронографическим данным легких атомов, включая позиции водорода, может быть очень точным.



**Рисунок 1.8.** Кривые  $f_s$  для элементов с  $Z$  от 1 до 18 [21]. Коэффициент перехода к абсолютным величинам  $f_s$  равен  $2.393 \cdot 10^{-8}$  см

Если сравнивать абсолютные величины амплитуд рассеяния, то для рентгеновских лучей  $f_p \sim (10^{-12} - 10^{-11})$  см, для электронов  $f_s \sim 10^{-8}$  см, для нейтронов  $f_n \sim 10^{-12}$  см. Потенциальная энергия взаимодействия электронов с внутрикристаллическим электростатическим потенциалом  $\varphi(\vec{r})$  на несколько порядков превышает энергию взаимодействия рентгеновских лучей с электронами атомов. Специфика взаимодействия определяет достоинства методов структурной электронографии, возможность использования для исследований структуры тонкопленочных материалов, поверхностных слоев, веществ, объем которых недостаточен для рентгеноструктурного анализа, наноструктурированных материалов, включая дефектные (частично разупорядоченные) фазы, и одновременно ставит дополнительные требования к образцам и их подготовке. В [24] приводятся результаты исследований кристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , в которых наряду с основной тетрагональной фазой были

обнаружены микровключения ромбической фазы  $\sim 1$  мкм, образующиеся во время роста кристаллов при внедрении примесей в кристаллическую решетку и существенно влияющие на оптические свойства образцов. Благодаря работам электронографистов советской школы по разработке электронографов появилась возможность получать неискаженные картины дифракции высокого разрешения. При измерениях интенсивности отражений на ЭМР-102 с системой регистрации, разработанной в Институте кристаллографии РАН, была достигнута точность  $\sim 1-2$  %, что позволило ставить задачи прецизионного структурного анализа. Современный уровень электронографии дает возможность наряду с изучением атомной структуры проводить исследования природы химической связи, перераспределения зарядов при образовании химического соединения, выполнять расчеты физических свойств кристаллов на основе данных структурного анализа [25].

Наиболее эффективная локализация атомов водорода в кристаллах возможна с использованием нейтронографических данных. Характер взаимодействия нейтронов с ядрами приводит к тому, что амплитуда рассеяния нейтронов  $f_n$  (для когерентного рассеяния  $b_c$ ) (таблица 1.2 [26]) для различных элементов несистематическим образом зависит от порядкового номера  $Z$  в периодической системе, и рассеивающие способности лёгких и тяжёлых элементов оказываются одного порядка. Замещение в кристаллах водорода на дейтерий (с большей амплитудой рассеяния по сравнению с водородом и с учетом уменьшения при этом некогерентной части амплитуды рассеяния) позволяет еще более повысить точность определения атомных позиций (при сохранении структурного типа). Следует также отметить, что в случае нейтронографических данных рассеивающая способность атомов не убывает с увеличением угла рассеяния, что наблюдается при использовании рентгеновского излучения. Спад функции рассеяния обуславливается только температурным фактором, и это дает возможность детального изучения теплового движения атомов. Использование нейтронографии позволяет намного более точно определить положение атомов водорода и их тепловые колебания в кристаллической структуре.

Таблица 1.2. Амплитуда рассеяния нейтронов  $b_c$  для различных элементов

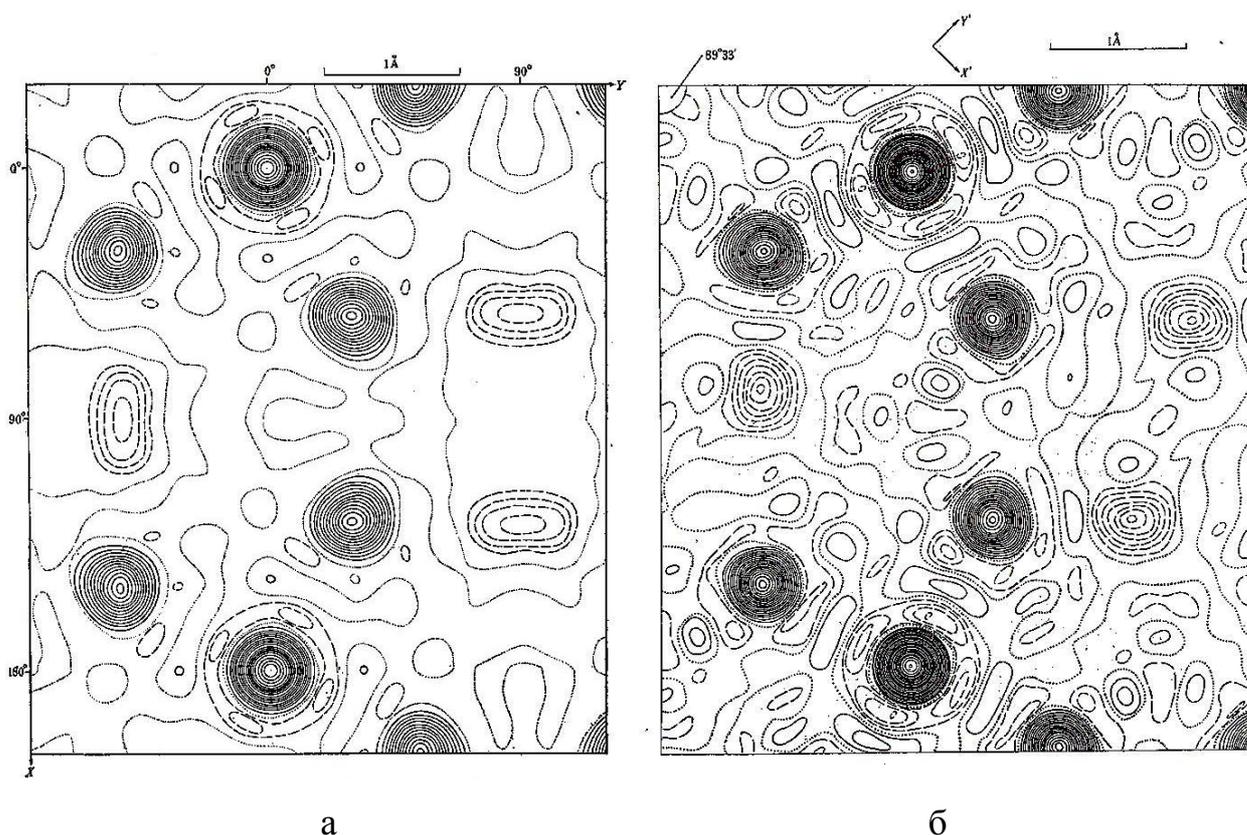
[26]

Элемент	Порядковый номер $Z$	Массовый номер изотопа $A$	Спин $I(\pi)$	Распространенность изотопа $c$ , %	Амплитуда рассеяния $b$ , фм
H	1	1	1/2(+)	99.985	-3.7390
		2	1(+)	0.015	-3.7406
		3	1/2(+)		6.671
C	6	12	0(+)	98.90	4.792
		13	1/2(-)	1.10	6.6460
N	7	14	1(+)	99.63	6.6511
		15	1/2(-)	0.37	6.19
O	8	16	0(+)	99.762	9.36
		17	5/2(+)	0.038	9.37
		18	0(+)	0.200	6.44
P	15	31	1/2(+)	100	5.803
S	16	32	0(+)	95.02	5.803
		33	3/2(+)	0.75	5.78
		34	0(+)	4.21	5.84
		36	0(+)	0.02	5.13
K	19	39	3/2(+)	93.258	2.847
		40	4(-)	0.012	2.804
		41	3/2(+)	6.730	4.74
Se	34	74	0(+)	0.9	3.48
		76	0(+)	9.0	3.
		77	1/2(-)	7.6	3.67
		78	0(+)	23.5	3.74
		80	0(+)	49.6	3.
		82	0(+)	9.4	2.69
Rb	37	85	5/2(-)	72.17	7.970
		87	3/2(-)	27.83	0.8
					12.2

Развитие нейтронографии как метода исследования физики твердого тела во многом обязано исследованиям Э. Воллана и К. Шалла на реакторе Clinton Pile (США), продемонстрировавшим дифракцию нейтронов и ее возможности для определения структуры поликристаллов, тяжелой воды и льда [27]. В 1994 г. К. Шаллу и Б. Брокхаузу была присуждена Нобелевская премия за создание методов нейтронной дифракции и спектроскопии.

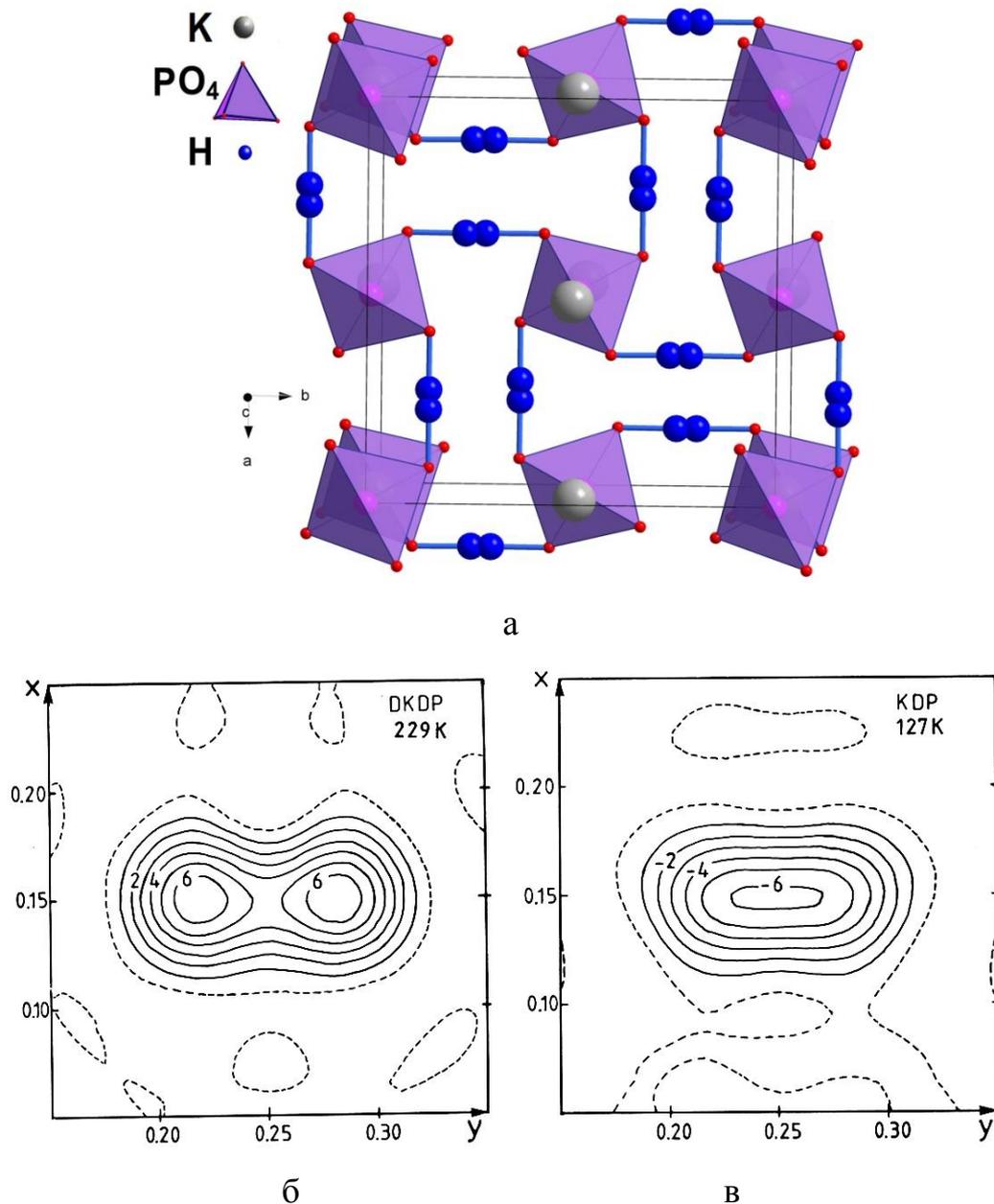
Выполненные в 40-х-60-х годах пионерские работы по дифракции и рассеянию нейтронов, адаптация накопленного к тому времени опыта рентгеноструктурного анализа способствовали развитию нейтронографии как метода структурного анализа.

Возможности нейтронографии как метода исследования монокристаллических материалов одними из первых продемонстрировали Г.Е. Бэйкон и Р.С. Пис [28-30], работы которых внесли существенный вклад в изучение сегнетоэлектричества. С использованием нейтрон-дифракционного метода были получены данные о структуре кристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в параэлектрической фазе при комнатной температуре и в сегнетоэлектрической фазе, включая позиции атомов Н (рисунок 1.9). Было обнаружено, что по сравнению с парафазой с вытянутым вдоль связи О – О пиком ядерной плотности, соответствующим водороду, в сегнетофазе пик атома Н смещается по направлению к одному из атомов О. Полученные структурные данные позволили сделать заключение, что в параэлектрической фазе водородная связь характеризуется двухминимумным потенциалом, и сегнетоэлектрический переход связан с упорядочением атомов Н.



**Рисунок 1.9.** Проекция ядерной плотности в кристаллах  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  при 293 (а) и 77 К (б) [28, 29]. Атомы водорода (минимумы, показанные пунктирными линиями) расположены на линии связи О - О

Исследования структуры кристаллов  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (KDP) (рисунок 1.10) и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) при различных температурах, а затем и при высоких давлениях, были продолжены Р. Нелмсом с коллегами [31, 32]. В результате цикла структурных исследований были получены прецизионные данные о кристаллической структуре [32], включая позиционные и тепловые параметры атомов с высокой точностью, их изменения с температурой, зарегистрировано отличие параметров дейтерированного аналога, проведен сравнительный анализ нейтронографических и рентгеновских данных. На примере этих соединений было также показано влияние учета различных поправок на уточняемые структурные данные.

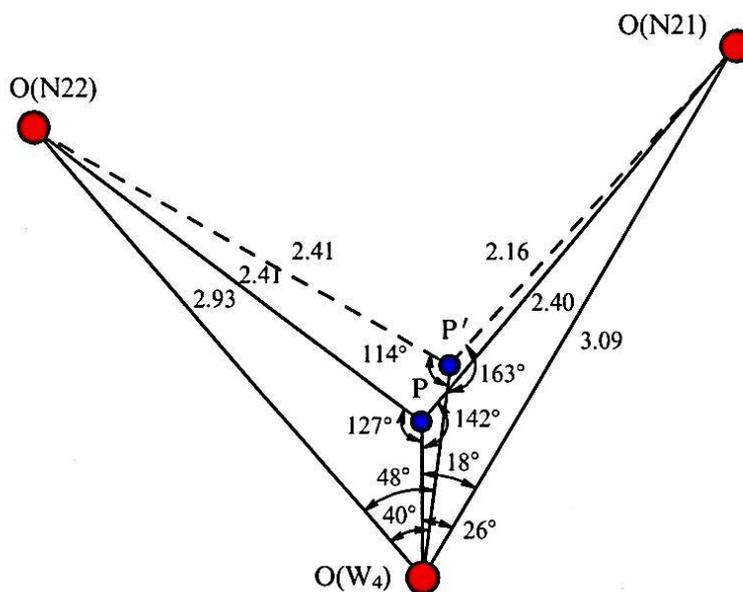


**Рисунок 1.10.** Кристаллы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ : атомная структура (а); распределение ядерной плотности в позиции D в кристаллах  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при 229 К (б) и в позиции H в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  при 127 К (в) [33] (изображение атомной структуры здесь и далее получено с использованием программы *DIAMOND*, Version 3 [34])

Значительный вклад в развитие нейтронографических методик и изучение вещества с их использованием, включая создание теории, разработку экспериментального оборудования, создание времяпролетной нейтронной дифрактометрии, внесли работы, выполненные на реакторах ИРТ в Институте

атомной энергии им. И.В. Курчатова (в настоящее время НИЦ «Курчатовский институт»), ВВРЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск), ИБР в ОИЯИ (Дубна), ПИЯФ (Гатчина) и других в сотрудничестве с организациями РАН. Об этих работах подробно изложено в [35-37].

Одно из первых исследований структуры монокристаллов на времяпролетном дифрактометре было выполнено для соединения  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{D}_2\text{O}$  [38]. С использованием нейтронов были уточнены координаты и тепловые параметры атомов дейтерия. На рисунке 1.11 показано окружение одного из атомов водорода, участвующего в раздвоенной водородной связи. Сравнение полученных параметров водородных связей с рентгеновскими данными показало закономерное изменение длины водородных связей в среднем на  $0.2 \text{ \AA}$ , связанное со смещением центров электронных облаков водорода (дейтерия) к атомам О, с которыми они связаны (таблица 1.3). Эти результаты наглядно продемонстрировали возможности нейтронной дифрактометрии для структурных исследований водородсодержащих соединений.

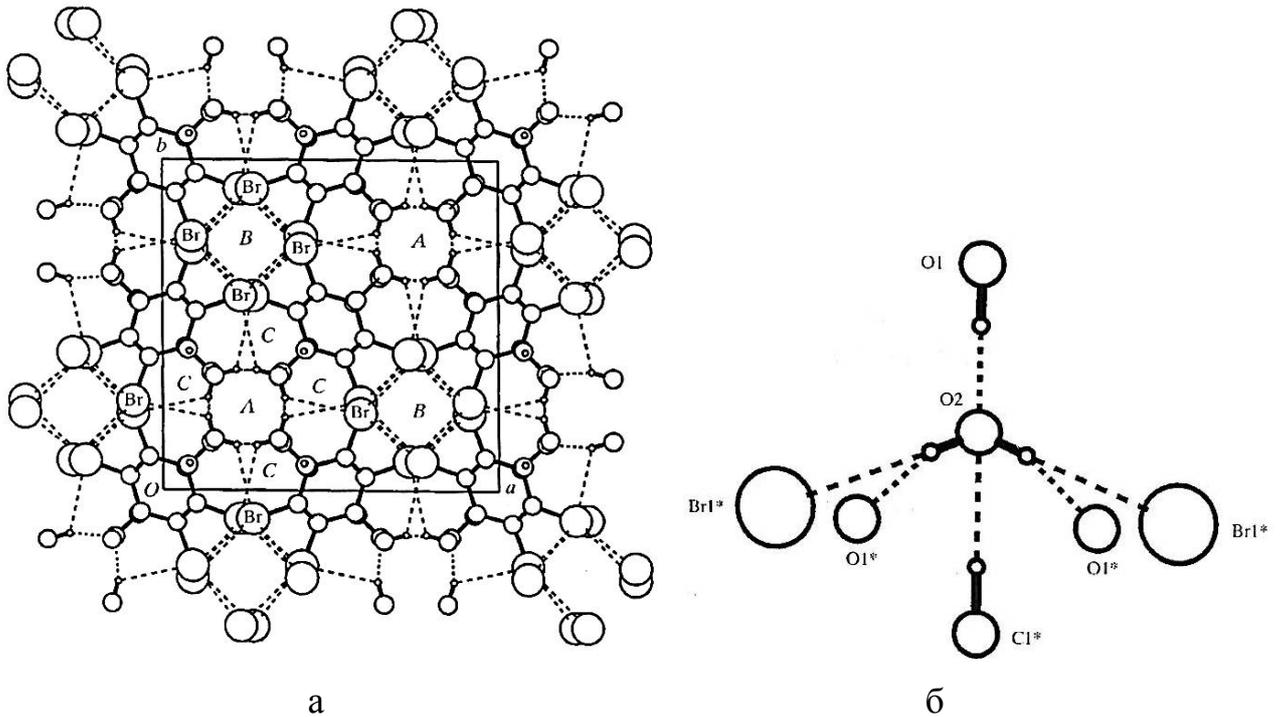


**Рисунок 1.11.** Окружение одного из атомов водорода в кристалле  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{D}_2\text{O}$  [38]. Положение атома обозначено по рентгеновским данным - P, по нейтронным - P'. O – положения атомов кислорода. Указаны расстояния (Å) и углы (°)

**Таблица 1.3.** Сравнение межатомных расстояний (Å) для водородных связей (O-P...O), полученных по нейтронографическим и рентгеновским данным [38]

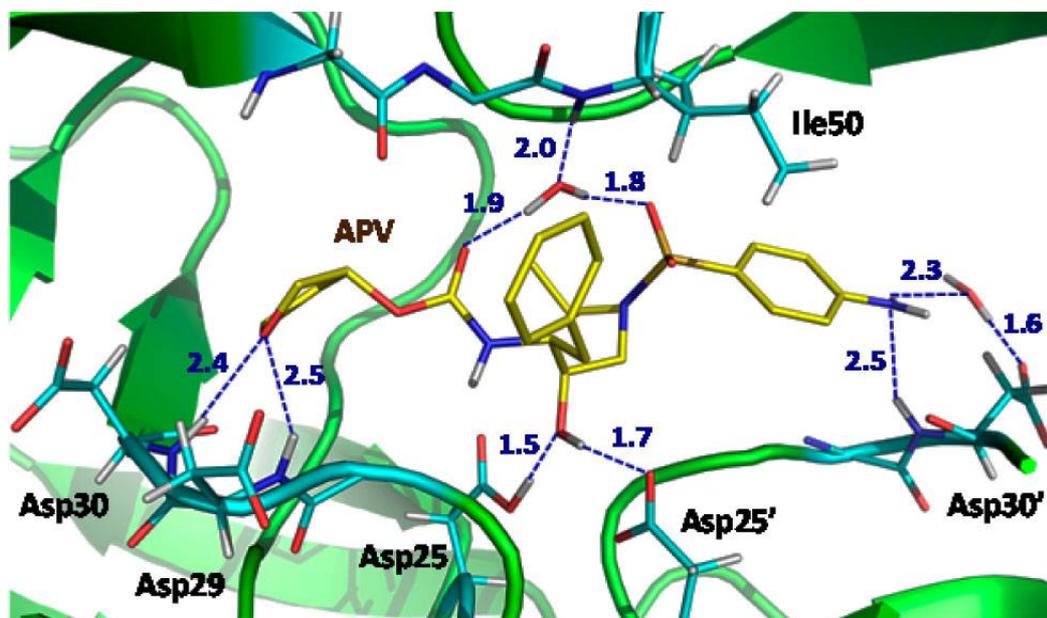
Связь	Нейтроны	Рентген	Разность
O(W1)-P(1W1)	0.97(3)	0.75	0.22
O(W1)-P(2W1)	0.99(4)	0.71	0.28
O(W2)-P(1W2)	0.87(3)	0.53	0.34
O(W2)-P(2W2)	0.97(4)	0.81	0.16
O(W3)-P(1W3)	0.97(3)	0.76	0.21
O(W3)-P(2W3)	0.88(4)	0.63	0.26
O(W4)-P(1W4)	0.98(4)	0.87	0.11
O(W4)-P(2W4)	1.00(3)	0.82	0.18
P(1W1)···O(W4)	1.86(3)	2.11	-0.25
P(2W1)···O(N12)'	2.02(4)	2.31	-0.29
P(1W2)···O(N11)'	2.13(4)	2.50	-0.37
P(2W2)···O(N13)'	1.81(4)	1.98	-0.17
P(1W3)···O(W4)'	1.85(3)	2.06	-0.21
P(1W4)···O(N23)'	1.93(4)	2.13	-0.20
P(2W4)···O(N21)	2.16(4)	2.40	-0.24
P(2W4)···O(N22)'	2.41(4)	2.41	-0.00

Подавляющее число экспериментов, выполняемых с использованием методов нейтронной дифрактометрии на источнике нейтронов ISIS (Великобритания), связано именно с локализацией атомов Н в структуре неорганических и органических соединений, что вызвано необходимостью дополнить рентгеноструктурные данные для выяснения функциональных особенностей соединений, в том числе при изменении температуры и высоких давлениях. В работах [39 - 41] приведены параметры исследовательского оборудования (дифрактометр SXD) и результаты ряда исследований: молекулярных систем (рисунок 1.12), водородсодержащих минералов, гидридов, гидратов, солей и других соединений.



**Рисунок 1.12.** Структура супрамолекулярного соединения  $C_{10}H_4Br_4O_2 \cdot 2H_2O$  (а), в формировании которого важнейшую роль играют молекулы воды и водородные связи (б) [41]

Информация о системах водородных связей, ориентациях молекул воды часто является ключевой для понимания биологических процессов, включая механизмы ферментации, связывание лигандов, активность ингибиторов с целью разработки фармацевтических препаратов. Наиболее полную такую информацию предоставляет сочетание рентгеноструктурных данных с нейтронографическими. В последние годы все больше увеличивается число структур, определенных по нейтронографическим данным и зарегистрированных в Protein Data Bank, и одновременно растет число примеров, когда такие данные дали возможность ответить на вопросы, не решённые с помощью других методов (рисунок 1.13).



**Рисунок 1.13.** Молекулы воды и водородные связи, формируемые ингибитором с активным центром HIV-1 протеазы. Показаны межатомные расстояния в Å. Структура комплекса HIV-1 протеазы с ампренавиром определена по рентгеновским и нейтронным данным с разрешением 2.0 Å (Protein Data Bank 4JEC) [42]

Нейтроннографические эксперименты позволяют получить данные о поведении соединений с легкими атомами в широком диапазоне температур, изменении структурных фаз, уточнить распределение ионов, что позволяет продвинуться в понимании структурных особенностей материалов и происходящих процессах. Примером эффективного применения нейтронографии для изучения материалов, одним из функциональных свойств которых является проводимость, являются исследования процессов в химических источниках электрического тока, в частности, в Li-ионных аккумуляторах. Большая проникающая способность нейтронов дает возможность исследовать сложные конструкции, в том числе электрохимические ячейки и происходящие в литий-содержащих материалах процессы при заряде-разряде. В работе [43] приведены результаты анализа эволюции дифракционных спектров, позволившие в деталях проследить относительное содержание катодных фаз  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  в

зависимости от степени заряда аккумулятора, стадийность процесса внедрения лития в графит (на аноде) с последовательным образованием нескольких  $\text{LiC}_n$ -фаз.

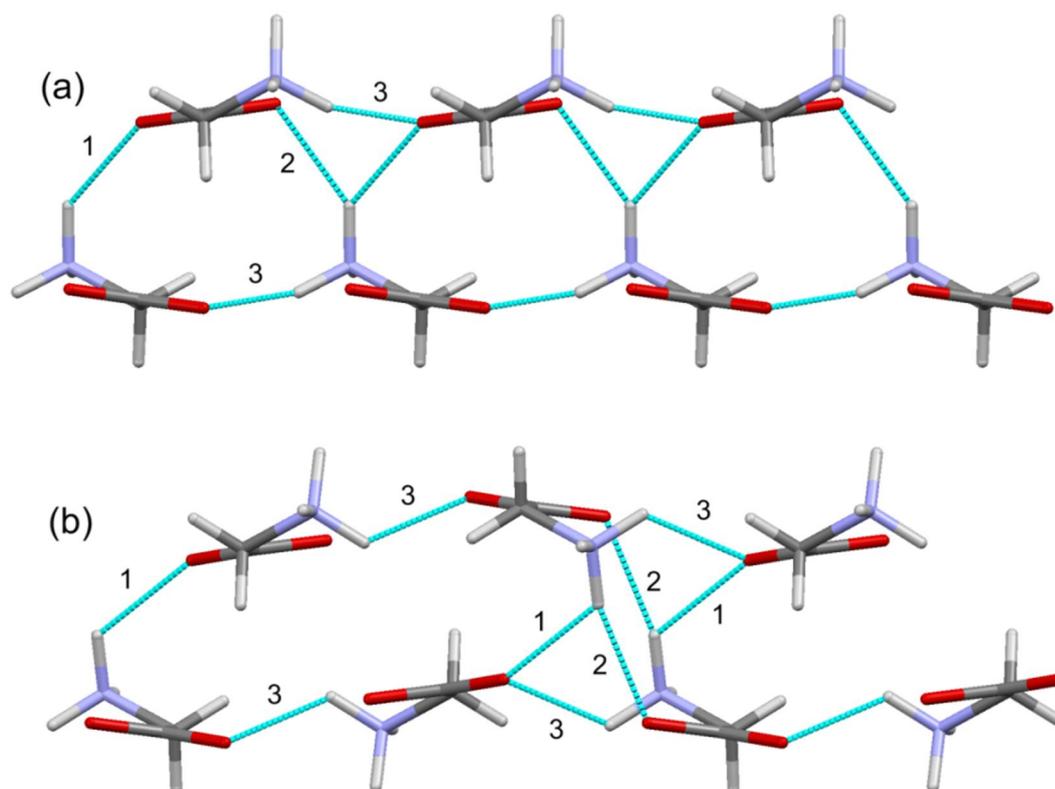
Особенности взаимодействия с веществом определяют наиболее эффективные области использования дифракции нейтронов: исследования структуры соединений, состоящих одновременно из легких и тяжелых атомов, в первую очередь водородсодержащие, с элементами близкими по номеру, изучение магнитной структуры кристаллов, т.е. в тех случаях, когда детали структуры не различимы при использовании рентгеновского излучения.

Сильное влияние обрыва на ряды Фурье из-за медленного уменьшения кривых  $f_n$  от угла рассеяния, влияющее на рассчитываемые распределения ядерной плотности при определении структуры, обуславливает использование нейтронов, в основном, для уточнения структурной модели, ранее полученной с помощью рентгеноструктурного анализа.

Наряду с особенностями взаимодействия нейтронов, электронов и рентгеновского излучения с веществом, на проведение экспериментальной работы существенное влияние оказывает еще одно различие: лабораторные источники рентгеновского излучения обеспечивают поток квантов порядка  $10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , источники синхротронного излучения могут обеспечить на десять порядков больше, тогда как на источниках нейтронов поток не превышает  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  [37]. Это приводит к требованию образцов с существенно большим объемом и увеличению времени сбора экспериментальных данных при нейтронографических экспериментах. Размеры образцов (линейные) для проведения экспериментов с использованием электронов –  $\approx 10^{-5} - 10^{-4}$  мм, для рентгеноструктурного анализа –  $\approx 0.1 - 1$  мм (от  $\approx 0.01$  для синхротронного излучения), нейтронов –  $\approx 1 - 3$  мм.

Существенно расширились экспериментальные возможности для структурных исследований с появлением источников синхротронного излучения: выросла чувствительность и разрешающая способность большинства аналитических методов, благодаря уменьшению времени сбора данных появилась возможность на другом уровне исследовать процессы, эволюцию структуры при

изменении внешних условий, влияние модификации соединений, нестабильные образцы, слаборассеивающие биоорганические системы. Эти новые возможности во многом обусловили успехи по целому ряду направлений, включая белковую кристаллографию, исследования при экстремальных условиях, высоких и низких температурах, высоких давлениях. Изучение структурных модификаций с учетом водородных связей при приложении давлений, например, может способствовать выяснению взаимосвязей между структурой и свойствами, включая биологическую активность (рисунок 1.14 [44]), что необходимо для разработки методов получения или улучшения лекарственных форм.



**Рисунок 1.14.** Фрагменты кристаллической структуры полиморфных модификаций глицина  $\beta$  при 0.7 ГПа (а) и  $\beta'$  при 0.9 ГПа (б) и изменения водородных связей (показаны пунктирной линией), полученные с использованием синхротронного излучения [44]

## **1.5. Учет ангармонических параметров тепловых колебаний атомов при исследовании атомной структуры и фазовых переходов кристаллов**

### **1.5.1. Изучение структурных фазовых переходов в кристаллах при изменении температуры**

Проблема фазовых переходов всегда привлекала внимание исследователей, так как изучение изменений физических свойств открывает пути к их практическому использованию. Исследования структурных фазовых переходов, т.е. переходов с изменением кристаллической структуры вещества, начались с определения атомной структуры по обе стороны от точки перехода. Одни из первых таких исследований были проведены на кристаллах  $\text{BaTiO}_3$ , в которых был обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход [45 - 49]. Автоматизация сбора дифракционных данных, создание температурных приставок к дифрактометрам [50 - 53], камер высокого давления [54, 55] привели к существенным успехам в изучении структурных фазовых переходов, дали возможность исследовать кристаллы в широком интервале температур и давлений.

По мере открытия сегнетоэлектрических материалов предпринимались попытки их систематизации [56]. Первоначально предполагалось, что сегнетоэлектрические свойства обуславливаются водородными связями. Открытие сегнетоэлектрических свойств в соединениях со структурой перовскита, пироклора и других послужило основанием для разделения сегнетоэлектриков на две группы: с водородными связями и кислородно-октаэдрические. Такое разделение имело основания с точки зрения физико-химических свойств, т.к. кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики нерастворимы в воде, обладают высокой механической прочностью, могут синтезироваться по керамической технологии, спонтанная поляризация в них на порядок выше по сравнению с сегнетоэлектриками с водородными связями. Позднее были открыты соединения, которые обладали структурой и свойствами,

не позволяющими их отнести к какой-либо из этих двух групп:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_6$  и др.

Основная особенность сегнетоэлектрических фазовых переходов состоит в возникновении или исчезновении спонтанной электрической поляризации в точке перехода, поэтому достаточно четкое разделение сегнетоэлектриков может быть сделано по механизму возникновения спонтанной поляризации [57, с. 178-224]. Спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрическим типом структуры возникает благодаря смещению определенных ионов, как правило, смещению катиона из центра окружающего его кислородного октаэдра, и направление поляризации совпадает с направлением смещения. К сегнетоэлектрикам типа смещения относятся соединения со структурой перовскита ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ), псевдоильменита ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ), пироклора ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) и др. Для сегнетоэлектриков, не являющихся кислородно-октаэдрическими, переход в состояние спонтанной поляризации связан с упорядочением определенных атомов, элементов структуры, которые до перехода занимали свои положения статистически с определенной вероятностью. Например, во многих водородсодержащих соединениях фазовый переход связан с упорядочением атомов водорода на водородных связях. С точки зрения изменения кристаллической структуры структурные фазовые переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок соответствуют двум механизмам возникновения спонтанной поляризации.

Как правило, структурные фазовые переходы и типа смещения, и типа порядок-беспорядок сопровождаются изменением симметрии кристалла: некоторые из операций симметрии высокосимметричной фазы не выполняются в низкосимметричной фазе. Потеря некоторых элементов симметрии, свойственных высокосимметричной фазе, является основной характеристикой большинства фазовых переходов (хотя установлены фазовые переходы и без изменения симметрии [58]).

Общим свойством сегнетоэлектрических кристаллов является микродвойникование [56]. Возникновение спонтанной поляризации при переходе

в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается образованием объемных областей (доменов) с определенным образом упорядоченной структурой. Такой фазовый переход происходит с понижением симметрии в домене, а утраченные кристаллом элементы симметрии становятся элементами двойникования. Если совокупность всех доменов по объему и ориентации статистически реализует симметрию, требуемую элементом двойникования, то макроскопически в среднем в кристалле, разбитом на домены, может «регистрироваться» та же симметрия, которую он имел в параэлектрической (высокотемпературной) фазе. Часто размеры доменов настолько малы, что получить монодоменный образец для структурных исследований не удастся.

Реальное строение кристаллов, включая двойникование образцов, происходящее при понижении температуры и структурном фазовом переходе с понижением симметрии или же в процессе роста, может существенно осложнять исследования, как по рентгеновским, так и по нейтрон-дифракционным данным. Наиболее сложным случаем для диагностирования является мероздрическое или псевдомероздрическое двойникование, когда имеет место совпадение и перекрытие узлов обратных решеток двойниковых компонент. Интенсивность дифракционного отражения от такого образца представляет собой сумму интенсивностей перекрывающихся отражений от разных компонент. Сочетание собственной симметрии кристалла с законом двойникования приводит к различным вариантам формирования картины обратного пространства образца. В этом случае возникает проблема выделения вклада одного домена из полученной от всего кристалла дифракционной картины. Установление пространственной группы кристалла при этом не всегда является тривиальной процедурой. Интерпретация такой дифракционной картины без учета двойникования приводит к ошибочной группе симметрии и структурной модели. В [59] показана принципиальная и практическая возможность использования функций межатомных векторов для выявления двойникования на примере ряда кристаллов Na, Ca, Ba силикатов. Автором при исследовании структурных фазовых переходов в кристаллах  $\text{RbLiCrO}_4$  для установления законов мероздрического

двойникования был успешно использован учет влияния аномального рассеяния на дифракционные интенсивности [60, 61], что позволило надежно определить пространственные группы и структуры фаз, а также число и объем двойниковых компонент. В настоящее время большинство кристаллографических комплексов программ предоставляют возможность учета двойникования в образце (например, [62]), оставляя исследователю решать задачу по установлению закона двойникования.

При повышении температуры в некоторых сегнетоэлектриках изменение структуры при фазовом переходе может сопровождаться скачком проводимости, т.е. кристалл переходит в состояние суперионной проводимости. Структурные исследования монокристаллов твердых электролитов при разных температурах, учитывающие изменения не только позиционных, но и тепловых параметров атомов, позволяют установить атомный механизм фазового перехода, а также проследить пути миграции ионов [63].

Для кристаллов, обладающих фазовыми переходами, определение и анализ характера тепловых колебаний атомов структуры, включая выявление нарушений гармонического закона тепловых колебаний, приобретают особенно важную роль. Тепловые колебания атомов в кристалле отклоняются от гармонического закона в том случае, когда нарушается пропорциональность между величиной смещения и силой, возвращающей атом в положение равновесия. Нарастание в кристалле ангармоничности, как правило, ведет к изменению физических характеристик материала: ангармоничность является предвестником фазовых переходов в кристаллах [64], может обуславливать появление высокой ионной проводимости [65, 66]. В работе [64] на примере кристалла со структурой типа перовскита показано, что прецизионные данные о характере тепловых движений атомов с учетом ангармоничности уже за сотню градусов до фазового перехода типа смещения дают возможность указать на наличие такого перехода, а также какие атомы и в каких направлениях будут смещаться в процессе этого перехода. В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова первые исследования параметров тепловых колебаний атомов в кристаллах с учетом отклонения от

гармонического приближения были выполнены с использованием собственных программ [64].

Подтверждение вывода о характере тепловых движений атомов в кристаллах с фазовым переходом типа смещения можно найти и в других работах [например, 67 - 70], в которых приведены результаты исследований кристаллов также со структурой типа перовскита. Этот структурный тип упоминается наиболее часто при исследовании дифракционными методами атомных механизмов фазовых переходов типа смещения. Интерес к перовскитам и перовскитоподобным соединениям обусловлен их физическими свойствами, наличием фазовых переходов, сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, магнитных, в сверхпроводящее состояние. При относительной простоте структура этих соединений позволяет проводить замещение атомов в широких пределах, что способствует появлению / изменению специфических физико-химических свойств и, соответственно, возможности их практического использования.

### **1.5.2. Возможные подходы к учету ангармоничности тепловых колебаний атомов**

Несмотря на то, что теоретическое рассмотрение проблем учета отклонения параметров тепловых колебаний атомов от гармонического закона имеет многолетнюю историю, практическое применение учета ангармонизма в структурном анализе ограничивалось достаточно долго простейшими случаями кристаллов с высокой симметрией с атомами в частных позициях [например, 71, 72]. Основной причиной этого было отсутствие общего подхода к решению вопросов учета ангармоничности в кристаллических материалах и надежного математического обеспечения. Одно из первых обобщений вопросов учета ангармоничности было сделано в монографии [73]. Существенному прогрессу в этом направлении способствовало создание пакета кристаллографических программ *PROMETHEUS* [74], который фактически был первым кристаллографическим комплексом, предоставившим возможность уточнения

ангармонических составляющих теплового движения атомов в структуре кристаллов. При его адаптации были детально изучены и сопоставлены различные подходы к учету ангармоничности и выработаны определенные рекомендации по процедуре уточнения и анализа параметров ангармонических тепловых колебаний атомов [A2].

Тепловое движение атома в кристалле можно описать с помощью температурного множителя  $T(\vec{H})$ , который определен в обратном пространстве и характеризует ослабление дифракционного отражения, обусловленное тепловым движением атомов, или в прямом пространстве с помощью функции плотности вероятности (ФПВ) смещения атома из равновесного положения  $P(\vec{X})$ , или распределением потенциала  $V(\vec{X})$  в окрестности равновесного положения атома в кристалле ( $\vec{H}$  - вектор рассеяния,  $\vec{X}$  - вектор смещения атома). В приближении независимых осцилляторов Эйнштейна, когда воздействие на исследуемый атом других атомов структуры заменяется постоянным во времени потенциальным полем  $V(\vec{X})$ , физическая интерпретация результатов из рассмотрения  $V(\vec{X})$  наиболее естественна. В рамках этого приближения температурный множитель можно записать в следующем виде [73]:

$$T(\vec{H}) = \frac{\iiint_V \exp[-V(\vec{X})/kT] \exp(2\pi i \vec{H} \vec{X}) dx dy dz}{\iiint_V \exp[-V(\vec{X})/kT] dx dy dz}, \quad (1.12)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Функция плотности вероятности  $P(\vec{X})$  определяет вероятность  $\mathcal{P}$  нахождения атома в объеме  $V$  в процессе теплового движения

$$\mathcal{P} = \iiint_V P(\vec{X}) dx dy dz \quad (1.13)$$

и может быть определена из статистической физики через распределение потенциала [75]:

$$P(\vec{X}) = \frac{\exp[-V(\vec{X})/kT]}{\iiint_V \exp[-V(\vec{X})/kT] dx dy dz}. \quad (1.14)$$

Поэтому если известна ФПВ, то выражение  $T(\vec{H})$  определяется просто преобразованием Фурье функции  $P(\vec{X})$  [73]:

$$T(\vec{H}) = \iiint_V P(\vec{X}) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{X}) dx dy dz, \quad (1.15)$$

а нормировав потенциал в точке равновесного положения атома на нуль  $V(0) = 0$ , распределение потенциала можно вычислить из соотношения, полученного в [76]:

$$V(\vec{X}) = kT \ln[P(\vec{X})/P(0)]. \quad (1.16)$$

Для перехода от гармонической модели теплового движения атома к ангармонической в принципе возможны три пути – изначальная модификация одной из трех величин  $T(\vec{H})$ ,  $P(\vec{X})$  или  $V(\vec{X})$ . При этом, если такая модификация выполняется с помощью инвариантных относительно перестановки индексов тензоров 3-го, 4-го и т.д. рангов, то полученные выражения будут справедливы для любой точечной симметрии позиции в произвольной кристаллографической системе координат. Возможность практической реализации процедуры уточнения введенных параметров по экспериментальным дифракционным данным и физическая интерпретируемость результатов – два основных требования, предъявляемых к тому или иному способу учета ангармонизма. Второе требование, очевидно, наиболее полно удовлетворяется в случае модификации потенциала  $V(\vec{X})$ . Этому подходу было уделено наибольшее место в работе [73].

В [73] для ряда простейших частных случаев кубической симметрии были проведены преобразования в соответствии с (1.12) и получены явные выражения  $T(\vec{H})$  для этих случаев. Использование в разложении  $V(\vec{X})$  инвариантных относительно преобразования Фурье полиномов Эрмита позволило авторам работы [77] дать выражение  $T(\vec{H})$  для любой точечной симметрии позиции. Способ был назван разложением по Фурье-инвариантам и успешно использован в [67, 69] при анализе теплового движения атомов в структурах ряда перовскитов. Однако и в этом случае сложность математического аппарата и необходимость индивидуального подхода для каждой точечной симметрии позиции затрудняют практическое использование предложенного метода.

Модификация  $P(\vec{X})$  носит более формальный характер, однако и в этом случае физическая интерпретация характера теплового движения атома возможна путем построения распределения потенциала по соотношению (1.16). В тех

случаях, когда отклонение от гармонического закона невелико, используется хорошо известный в теории распределений подход, основанный на представлении некоторой экспериментальной плотности вероятности в виде ряда (аналогичного ряду Тейлора), содержащего  $P(\vec{X})$  и ее частные смешанные производные по координатам вектора смещения  $\vec{X}$ . Для одномерных распределений изложение этого подхода и подробный анализ двух основных аппроксимаций в виде рядов Грама — Шарлье и Эджворта приведен в [78]. Основные положения теории, подробная библиография и необходимые формулы были систематизированы в [79]. Разложение Грама-Шарлье использовалось в теории статистики, и в [79] было предложено для описания ангармонического приближения тепловых колебаний атомов. Из существующих различных подходов к учету ангармоничности тепловых колебаний атомов только разложение  $P(\vec{X})$  Грама-Шарлье в трехмерный ряд по квазимоментам (тензоры 3-го, 4-го и т.д. ранга) [80]

$$P(\vec{X}) = P_{\text{гарм}}(\vec{X}) \left[ 1 + \frac{1}{3!} c^{jkl} H_{jkl}(\vec{X}) + \frac{1}{4!} d^{jklm} H_{jklm}(\vec{X}) + \dots \right] \quad (1.17)$$

благодаря свойствам полиномов Эрмита  $H(\vec{X})$  имеет аналитически точное преобразование Фурье. Для  $P(\vec{X})$  характеристическая функция записывается

$$T(\vec{H}) = T_{\text{гарм}}(\vec{H}) \left[ 1 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} c^{jkl} h_j h_k h_l + \frac{(2\pi i)^4}{4!} d^{jklm} h_j h_k h_l h_m + \dots \right] \quad (1.18)$$

Математический аппарат учета теплового движения атома введением множителя  $T(\vec{H})$  в соответствии с формулой (1.18) и уточнения компонент тензоров  $c^{jkl}$ ,  $d^{jklm}$  и т.д. по дифракционным данным вполне реализуем в программах уточнения методом наименьших квадратов (МНК) для позиции атома с любой точечной симметрией. Точечная симметрия позиции атома естественно накладывает определенные зависимости на компоненты тензоров. Эти зависимости табулированы в [79].

Дальнейший анализ характера теплового движения атомов в кристалле состоит в построении ФПВ по уточненным компонентам тензоров  $c^{jkl}$ ,  $d^{jklm}$  ... в соответствии с формулой (1.17) и потенциала  $V(\vec{X})$  с использованием соотношения (1.16). Главным критерием физической значимости результатов

уточнения служит неотрицательность  $P(\vec{X})$  в любой точке окрестности равновесного положения атома.

Наряду с разложением  $T(\vec{H})$  Грама-Шарлье для учета и уточнения ангармонических составляющих теплового движения атомов существует также возможность использования разложения  $T(\vec{H})$  по полуинвариантам [81, 82, p. 132-160]. Этот подход основан на чисто формальном положении теории распределений, которое гласит, что любая экспериментальная ФПВ может быть представлена своей характеристической функцией  $T(\vec{H})$  разложением по полуинвариантам (иногда их называют кумулянтами)

$$T(\vec{H}) = T_{\text{гарм}}(\vec{H}) \exp\left[\frac{(2\pi i)3}{6} c^{pqr} h_p h_q h_r + \frac{(2\pi i)4}{24} d^{pqsr} h_p h_q h_r h_s + \dots\right] \quad (1.19)$$

Для полуинвариантов  $c^{pqr}$ ,  $d^{pqsr}$  ... используются те же обозначения, что и для квази моментов в (1.17) и (1.18), однако принципиально это разные величины и соотношения между ними можно найти, например, в [79]. Главный недостаток этого приближения состоит в том, что формулы вычисления  $P(\vec{X})$  по полученным в результате уточнения коэффициентам  $c^{pqr}$ ,  $d^{pqsr}$  ..., основанные на соотношениях полуинвариантов и квази моментов, не являются аналитически точными (применяется аппроксимация Эджворта), что затрудняет физическую интерпретацию результатов. К числу недостатков этого подхода относятся необходимость анализа допустимого обрыва ряда.

В работе [82] был предложен также способ модификации теплового множителя -  $\alpha$ -формализм применительно к рядам Грама-Шарлье (был реализован в комплексе программ *PROMETHEUS*). Однако по опубликованным результатам [76] этот способ модификации не принес ни снижения корреляции параметров, ни улучшения сходимости уточнения.

С самого начала разработок подхода к учету отклонения от гармонического приближения параметров тепловых колебаний атомов велось обсуждение наиболее эффективного способа. Использование разложения Грама-Шарлье или аппроксимации Эджворта обсуждалось в работах [76, 83, 84]. Указывалось, что результаты уточнения структурных моделей при использовании аппроксимации

Эджворта лишь немного лучше, чем результаты при использовании разложения Грама-Шарлье, если в уточнении используются тензоры до четвертого ранга. Лучшие результаты были получены с использованием разложения Грама-Шарлье с тензорами до шестого ранга. Но нельзя исключить случаев, когда при уточнении модели лучше будет работать разложение Эджворта, а в случае существенного разупорядочения структурных элементов разложение Грама-Шарлье может привести к неудовлетворительным результатам [83]. Трудности интерпретации температурного фактора в обратном пространстве могут быть преодолены, если рассматривать соответствующие рассчитанные распределение плотности вероятности и эффективный одночастичный потенциал в окрестности равновесного положения атомов. Но в случае аппроксимации Эджворта математические недостатки приводят к неоднозначной интерпретации ФПВ и потенциала [76].

Анализируя возможности дифракционных методов для исследования ангармоничности тепловых колебаний атомов, необходимо отметить предпочтительность нейтронографического метода перед рентгенографическим. В нейтрон-дифракционных данных отсутствует снижение фактора атомного рассеяния в зависимости от величины  $\sin \theta / \lambda$ , что означает отсутствие дополнительного фактора (кроме тепловых колебаний), ослабляющего интенсивности дифракционных отражений на больших углах  $\theta$ . При изучении ангармоничности особенно важны именно дальние отражения, в которых влияние смещения атома или ангармонических параметров тензора 4-го ранга не смогли бы быть компенсированы параметрами тензора 2-го ранга, который представляет обычную анизотропию тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении.

Второе важное преимущество нейтронографического метода заключается в отсутствии влияния перераспределения внешних валентных электронов на дифракционные данные, так как рассеяние нейтронов происходит на ядрах атомов, и, следовательно, не надо учитывать перераспределение электронной плотности, которое существенно влияет на рентгеновские данные.

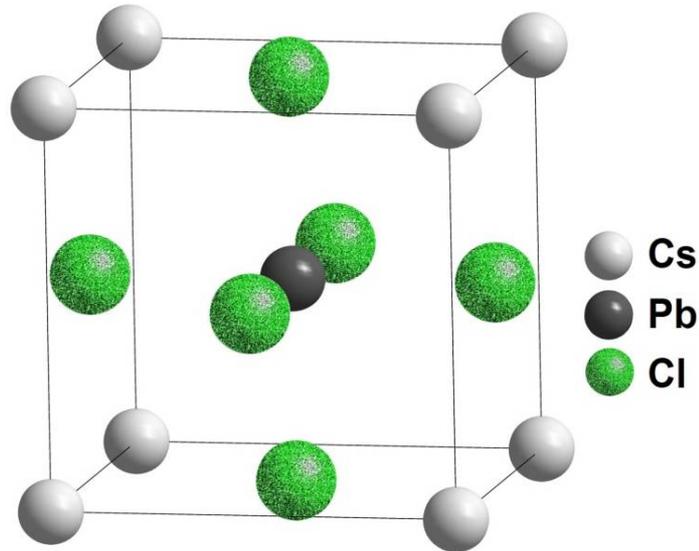
### 1.5.3. Уточнение структуры кристаллов с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний

С целью сопоставления возможностей разных методик учета ангармоничности тепловых колебаний атомов были проведены исследования ряда кристаллов: по нейтронографическим дифракционным данным для кристаллов со структурой типа перовскита  $\text{CsPbCl}_3$  [A2]; по рентгеновским дифракционным данным для изоструктурных им кристаллов  $\text{KMgF}_3$ , в котором не регистрируется фазовый переход при охлаждении, в сравнении с  $\text{KMnF}_3$ , который обладает фазовым переходом типа смещения [A2, A3]; по рентгеновским дифракционным данным для кристаллов  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  [A4] со структурой типа эльпасолита, более сложной, чем структура перовскита.

#### $\text{CsPbCl}_3$

Для методического исследования возможностей учета ангармоничности по нейтронографическим данным были использованы опубликованные в работе [67] дифракционные данные для кристалла  $\text{CsPbCl}_3$  (рисунок 1.15) (измерения выполнены на дифрактометре D9 в ILL в Гренобле, образец с размерами  $5.5 \times 4 \times 3$  мм<sup>3</sup>,  $T = 325$  К, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ,  $a=5.605(3)$  Å,  $\lambda=0.656$  Å,  $\sin\theta/\lambda \leq 1.2$  Å<sup>-1</sup>, число независимых отражений  $N = 209$ , учет изотропной экстинкции по Беккеру-Коппенсу [85]). В этих кристаллах был зарегистрирован фазовый переход типа смещения из кубической в тетрагональную фазу при  $T \approx 320$  К. В таблице 1.4 сведены результаты уточнения трех вариантов моделей тепловых колебаний атома Cl:

- 1) анизотропные тепловые колебания в гармоническом приближении;
- 2) ангармоническое приближение с использованием разложения  $T(\vec{H})$  Грама-Шарлье;
- 3) ангармоническое приближение с использованием разложения  $T(\vec{H})$  Эджворта.



**Рисунок 1.15.** Структура кристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  (позиции атомов Cs: 0, 0, 0; Pb:  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ; Cl:  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0)

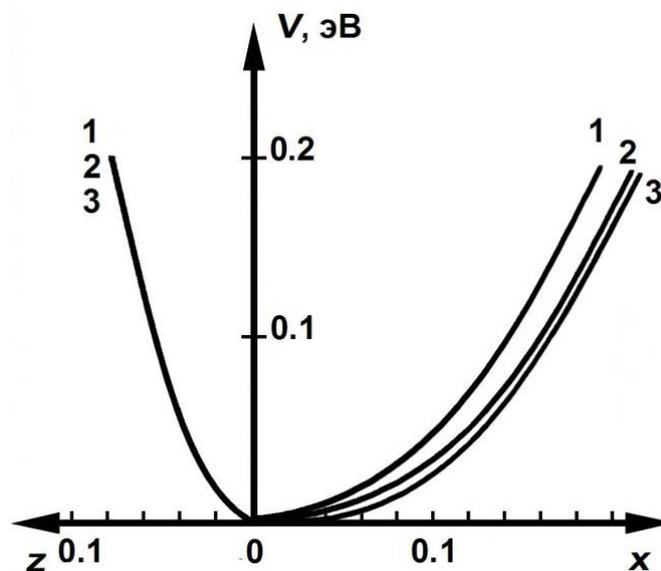
**Таблица 1.4.** Результаты уточнения различных моделей тепловых колебаний атомов кубической фазы  $\text{CsPbCl}_3$  (компоненты тензора 4-го ранга умножены на  $10^4$ , 6-го – на  $10^6$ )

Атом	Параметр	Гармоническое приближение	Разложение $T(\vec{H})$ по полуинвариантам (Эджворта) до 4-го порядка	Разложение $T(\vec{H})$ Грама-Шарлье до 4-го порядка	Разложение $T(\vec{H})$ Грама-Шарлье до 6-го порядка	Разложение по Фурье-инвариантам
Pb	$B_{\text{изо}}, \text{Å}^2$	1.81(3)	1.79(1)	1.77(1)	1.77(2)	
Cs	$B_{\text{изо}}, \text{Å}^2$	6.5(1)	6.03(7)	5.95(6)	5.98(6)	
Cl	$B^{11} = B^{22}$	0.123(1)	0.105(2)	0.106(1)	0.104(2)	
	$B^{33}$	0.0132(3)	0.0150(4)	0.0146(3)	0.0141(5)	
	$D^{1111} = D^{2222}$		-7(1)	-0.071(9)	-0.17(4)	
	$D^{3333}$		0.19(5)	0.003(1)	-0.002(2)	
	$D^{1122}$		-11.8(9)	-0.134(6)	-0.10(1)	
	$D^{1133} = D^{2233}$		0.18(9)	0.001(1)	0.002(3)	
	$F^{111111} = F^{222222}$				-0.26(8)	
	$F^{333333}$				-0.003(1)	
	$F^{111122} = F^{112222}$				0.02(3)	
	$F^{111133} = F^{222233}$				0.000(3)	
	$F^{112233}$				0.000(2)	
	$F^{133333} = F^{223333}$				-0.001(1)	
	$R/wR$	0.075 / 0.067	0.047 / 0.052	0.038 / 0.046	0.036 / 0.044	
	$wR$ [67]	[0.075]	[0.047]			[0.041]

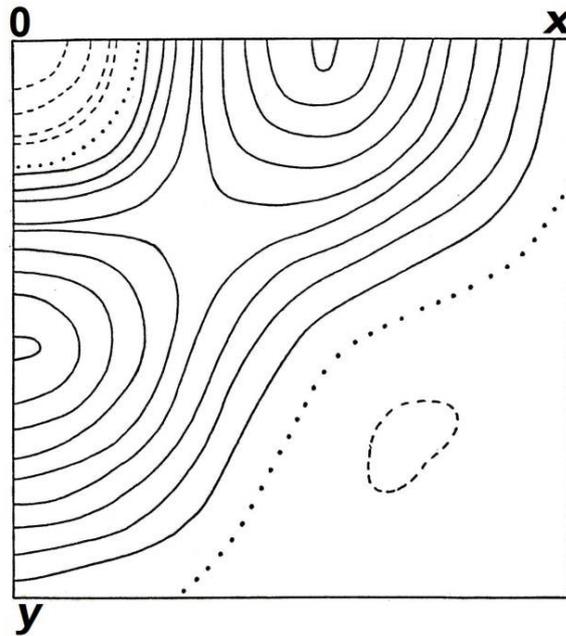
Нарушение гармонического характера теплового движения атомов при исследовании структуры  $\text{CsPbCl}_3$  выявлено только для атома Cl, который в процессе фазового перехода смещается в плоскости грани куба элементарной ячейки. Влияние ангармонического характера тепловых колебаний атома Cl на интегральные интенсивности кристалла  $\text{CsPbCl}_3$  чрезвычайно велико. Фактор расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд  $R/wR$  для модели с учетом ангармоничности (с ограничением разложения  $T(\vec{H})$  тензором 4-го ранга, что добавляет в уточнение 4 параметра) снижается более чем в 2 раза по сравнению с моделью, учитывающей только анизотропию тепловых колебаний в гармоническом приближении. Полученные для различных моделей  $R$ -факторы сопоставлены в таблице 1.4 с факторами, приведенными в работе [67]. Авторы работы [67] получили минимальное значение  $wR = 0.041$  при уточнении модели с разложением  $T(\vec{H})$ , основанным на разложении потенциала  $V(\vec{X})$  в степенной ряд по Фурье-инвариантам. Полученные результаты о характере теплового движения атомов Cl соответствуют данным уточнения структурной модели  $\text{CsPbCl}_3$  в ангармоническом приближении в работе [83]. Из таблицы 1.4 следует, что если оценивать качество аппроксимации с точки зрения наилучшей согласованности модели с экспериментом, то уточнение структуры  $\text{CsPbCl}_3$  является свидетельством в пользу использования разложения Грама-Шарлье:  $wR = 0.038$  при уточнении тепловых параметров с учетом ангармоничности с параметрами 4-го ранга.

Следующим шагом при изучении тепловых колебаний является построение и анализ распределения плотности вероятности  $P(\vec{X})$  и потенциала  $V(\vec{X})$  в окрестности атома Cl. Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на различие заключительных  $R$ -факторов, любая из аппроксимаций, включая и разложение по Фурье-инвариантам, приводит к одинаковым в качественном отношении результатам для распределения ФПВ и потенциала, типичным для перовскитов с фазовым переходом типа смещения [64, 67 - 70]. Тепловые колебания атомов Cl в направлении, перпендикулярном плоскости грани куба элементарной ячейки, практически подчиняются гармоническому закону и мало изменяются с учетом

поправок на ангармоничность. Тогда как в плоскости грани куба с учетом ангармоничности тепловых колебаний потенциальная кривая становится существенно более пологой (рисунок 1.16). Если анизотропные тепловые параметры в соответствии с симметрией показывают равновероятное смещение атома Cl в любом направлении плоскости грани куба, то уточненные ангармонические параметры указывают на предпочтительность смещения по направлениям, которые параллельны осям элементарной ячейки, т.е. направлениям будущих смещений атома Cl при фазовом переходе: на рисунке 1.17 на карте ФПВ смещения атома Cl, вычисленной без учета тензора 2-го ранга, т.е. показывающей добавку к гармонической ФПВ за счет ангармонических составляющих, хорошо видны сгустки плотности вероятности в направлениях [100] и [010] от положения равновесия атома Cl. Таким образом, анализ тепловых колебаний атомов Cl структуры CsPbCl<sub>3</sub> в высокотемпературной кубической фазе позволяет указать наиболее вероятные направления смещений атомов Cl в процессе предстоящего фазового перехода.



**Рисунок 1.16.** Распределение потенциала атома Cl в кристалле CsPbCl<sub>3</sub>. По осям отложена величина смещения из равновесного положения атома Cl. Кривые: 1 - гармоническое приближение; 2 - разложение в ряд Грама-Шарлье до 4-го порядка (до 6-го порядка совпадает); 3 - аппроксимация Эджворта



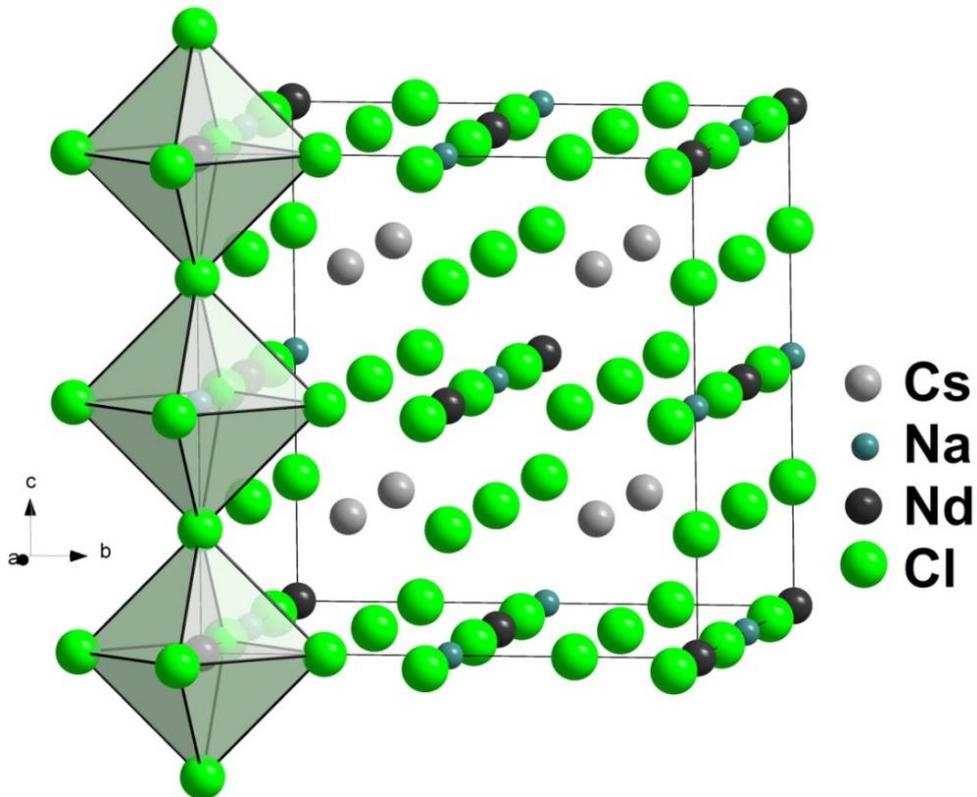
**Рисунок 1.17.** Распределение ФПВ смещения атома Cl из равновесного положения, вычисленное по ангармоническим параметрам (шаг изолиний  $5 \text{ э}/\text{Å}^3$ , сплошные линии соответствуют значениям  $P(\vec{X}) > 0$ , штриховые -  $P(\vec{X}) < 0$ , пунктирные -  $P(\vec{X}) = 0$ )

На примере структуры  $\text{CsPbCl}_3$  был исследован эффект от подключения в уточнение структурной модели компонент тензора более высокого ранга. В таблице 1.4 приведены все ангармонические параметры, разрешенные точечной симметрией позиции. Подключение компонент тензора 6-го ранга при незначительном снижении  $R$ -фактора приводит к заметному изменению в параметре  $D^{1111} = D^{2222}$  за счет единственного значимого параметра тензора 6-го ранга  $F^{111111} = F^{222222}$ . Тем не менее, это не оказало существенного влияния на распределение ФПВ и потенциала, так как в разложения соответствующие этим параметрам члены входят с противоположными знаками. Практика структурных исследований показывает, что из уточняемой модели можно убирать параметры, не превосходящие стандартных отклонений. Например, в данном случае можно приравнять к нулю и исключить на последней стадии из уточнения параметры  $D^{3333}$ ,  $D^{1133} = D^{2233}$  и все компоненты тензора 6-го ранга, кроме  $F^{111111} = F^{222222}$ . Сколько-нибудь заметного влияния на  $R$ -факторы и распределение ФПВ это не

оказывает, но сокращает число уточняемых параметров и увеличивает количество независимых экспериментальных структурных амплитуд на каждый значимый параметр.

### $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$

Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  со структурой типа эльпасолита  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  можно представить вариантом усложнения структуры перовскита (рисунок 1.18). Соединения с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$  [86] связаны со структурами типа перовскита и антифлюорита ( $\text{R}_2\text{MX}_6$ ): в перовските во всех октаэдрах находятся катионы одного сорта, в эльпасолите они упорядоченно заселяются катионами двух сортов, а в антифлюорите чередуются заселенные и пустые октаэдры. При температуре 138 К в кристаллах  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  происходит фазовый переход первого рода типа смещения, при котором происходят небольшие развороты октаэдров  $\text{NaCl}_6$  и  $\text{NdCl}_6$  [87 - 89].



**Рисунок 1.18.** Структура кристаллов  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ . Показаны октаэдры  $\text{NaCl}_6$  и  $\text{NdCl}_6$

Для исследования кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  были получены рентгеновские данные при температурах 278, 218 и 148 К (образец  $d = 0.26$  мм, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ , дифрактометр Syntex P1,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.84, 0.96, 0.96 \text{ \AA}^{-1}$  и число независимых отражений 96, 112 и 117 соответственно) [A4]. В таблице 1.5 сведены результаты уточнения структурной модели в гармоническом и ангармоническом приближении теплового движения атомов. Частные положения атомов в структуре (Nd: 0, 0, 0; Cs:  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ; Na:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; Cl:  $x, 0, 0$ ) накладывают ограничения на характер их тепловых колебаний. В гармоническом приближении эллипсоиды тепловых колебаний атомов Nd, Cs и Na вырождаются в сферы, а атома Cl в эллипсоид вращения.

**Таблица 1.5.** Результаты уточнения структуры  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  в гармоническом и ангармоническом приближении теплового движения атомов

Атом Параметр		Гармони- ческое	Ангармо- ническое	Гармони- ческое	Ангармо- ническое	Гармони- ческое	Ангармо- ническое
$T, \text{K}$		278		218		148	
$a, \text{Å}$		10.852(3)		10.849(3)		10.837(3)	
Nd	$B, \text{Å}^2$	0.99(7)	1.06(5)	0.65(6)	0.67(4)	0.53(5)	0.54(3)
Cs	$B(B^{ii}), \text{Å}^2$	2.3(1)	0.0052(3)	2.0(1)	0.0042(2)	1.6(1)	0.0033(1)
	$D^{iii} (\times 10^6)$		-1.0(6)		-2.2(6)		-1.0(6)
	$D^{ijj} (\times 10^6)$		-8.3(1.7)		6.3(1.7)		3.5(1.7)
Na	$B, \text{Å}^2$	2.6(7)	2.6(6)	1.4(6)	1.5(5)	1.0(4)	1.1(2)
Cl	$x/a$	0.2479(5)	0.2479(5)	0.2478(4)	0.2478(4)	0.2485(5)	0.2479(5)
	$B^{11}$	0.0022(4)	0.0016(4)	0.0008(3)	0.0012(3)	0.0000(2)	0.00084(20)
	$B^{22} = B^{33}$	0.0095(7)	0.0104(7)	0.0086(6)	0.0086(6)	0.0085(5)	0.0077(5)
	$D^{1111} (\times 10^6)$		3.6(7)		-3.4(7)		-3.4(7)
	$D^{2222} =$ $D^{3333} (\times 10^6)$		-7.3(3.5)		-6.8(3.5)		-2.9(3.5)
	$D^{1122} =$ $D^{1133} (\times 10^6)$		2.5(4.8)		1.1(4.8)		6.9(4.8)
	$D^{2233} (\times 10^6)$		-15(11)		14(11)		38(11)
$R/wR, \%$		2.92 / 2.46	2.84 / 2.35	3.06 / 2.74	2.76 / 2.44	2.71 / 2.95	2.67 / 2.77

Уточненные данные для структуры  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  (таблица 1.5) показали существенную анизотропию тепловых колебаний атомов Cl: отношение  $B^{22} / B^{11}$  для температур 278, 218 и 148 К составляет 6.50; 7.17; 9.17 для ангармонического приближения. В гармоническом приближении при температуре 148 К величина параметра  $B^{11} = 0.0000(2)$ . Уже одно это обстоятельство свидетельствует о неприменимости гармонической модели к описанию тепловых колебаний атома Cl в кристаллах  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ . С ограничением разложения теплового множителя  $T(\vec{H})$  тензором 4 ранга и с учетом симметрии позиций атомов было получено, что наиболее заметную величину имеет компонента тензора  $D^{2233}$  атома Cl, что приводит в прямом пространстве к сгусткам разностной плотности вероятности смещения атома Cl от равновесного положения в направлениях [010] и [001], как более предпочтительных в процессе тепловых колебаний. Таким образом, и в более сложной структуре  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  наблюдается взаимосвязь ангармонических параметров тепловых колебаний атомов с характером предстоящих фазовых переходов типа смещения.

### **KMgF<sub>3</sub>**

В литературе достаточно долгое время обсуждался вопрос о физической значимости параметров ангармоничности. В качестве тестового образца для прецизионного исследования параметров теплового движения атомов был выбран монокристалл  $\text{KMgF}_3$  [A2, A3]. Кристалл имеет структуру перовскита, у него не зарегистрирован при охлаждении фазовый переход, и в его составе отсутствуют тяжелые атомы, которые мешали бы определению по рентгеновским данным параметров тепловых колебаний более легких атомов. Экспериментальные рентгеновские данные были получены при температурах 293 и 123 К (образец  $d = 0.195$  мм, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ , дифрактометр Syntex P1,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.18, 1.07 \text{ \AA}^{-1}$ , число независимых отражений 104 и 88 соответственно). Результаты уточнения структуры  $\text{KMgF}_3$  в гармоническом приближении тепловых колебаний атомов по дифракционным данным представлены в таблице 1.6.

**Таблица 1.6.** Результаты уточнения структуры  $\text{KMgF}_3$ 

Атом Параметры		Значения параметров		Отношения $B_{293\text{ К}}/B_{123\text{ К}}$ (293:123= 2.38)	$\text{KMnF}_3$ [64] $B_{293\text{ К}}/B_{198\text{ К}}$ (293:198= 1.48)
$T, \text{ К}$		293	123		
$a, \text{ \AA}$		3.9892(4)	3.9783(6)		
Mg	$B, \text{ \AA}^2$	0.464	0.256	1.81	1.52
K	$B, \text{ \AA}^2$	0.850	0.392	2.17	1.55
F	$B^{11} = B^{22}$	0.0161	0.0082	1.96	1.08
	$B^{33}$	0.0074	0.0043	1.72	1.41
$R/wR, \%$		1.08 / 1.08	0.83 / 0.98		

Полученные данные для кристалла  $\text{KMgF}_3$  свидетельствуют об адекватном уменьшении параметров тепловых колебаний всех атомов структуры с понижением температуры и отсутствии отклонений от гармонического закона. Для сравнения приведены отношения аналогичных параметров в структуре  $\text{KMnF}_3$  [64] при изменении температуры от 293 до 198 К (таблица 1.6). Среди этих отношений выделяется величина  $B^{11} = B^{22} = 1.08$ , которая показывает, что тепловые колебания атомов F в плоскости граней элементарной ячейки кристалла с понижением температуры практически не уменьшаются. Именно этот факт указывает на предстоящий фазовый переход типа смещения. Для всех базисных атомов в структуре  $\text{KMgF}_3$  ангармонические коэффициенты в разложении теплового множителя  $T(\vec{H})$  меньше  $5 \cdot 10^{-6}$  в отличие от  $\text{KMnF}_3$  с существенными по величине ангармоническими параметрами у атомов F.

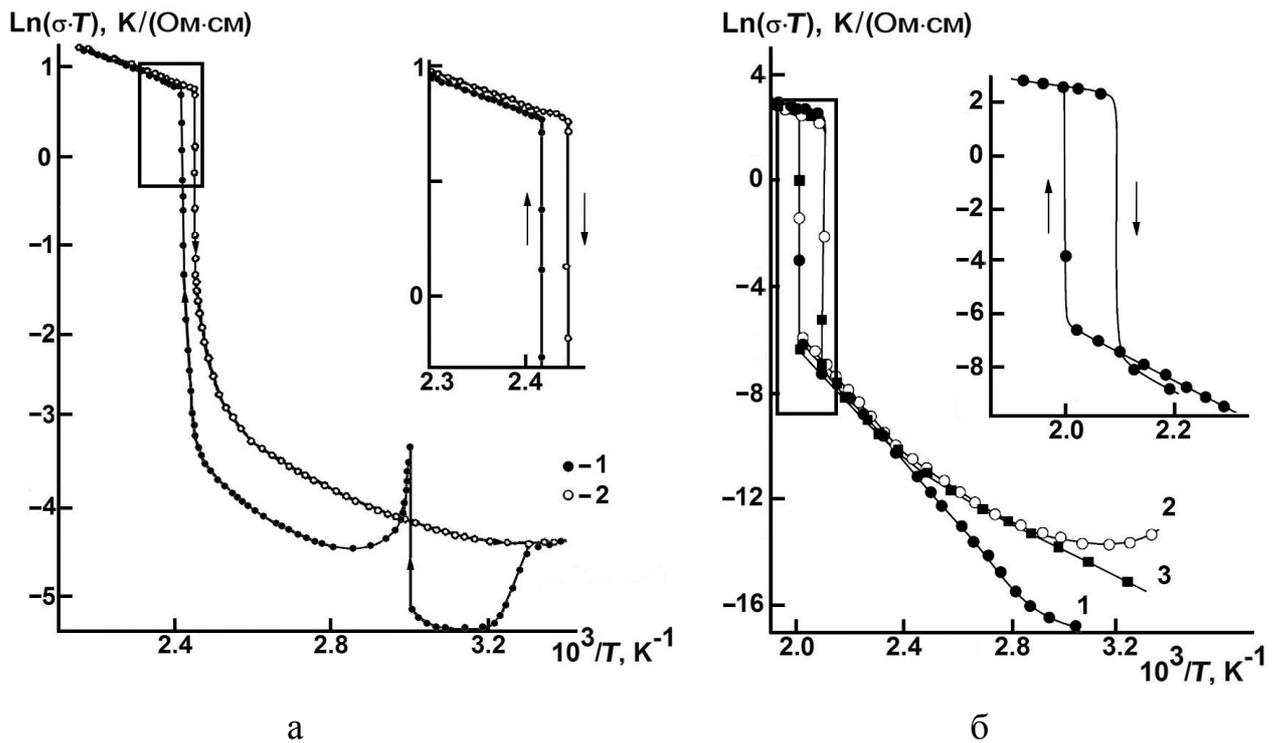
В издании International Tables for X-ray crystallography 2006 г. [90] в главе, посвященной структурному фактору, указывается, что многолетние обсуждения подходов к учету ангармоничности тепловых колебаний позволили прийти к выводу, что разложение Эджворта всегда приводит к наличию отрицательных областей, что означает неадекватное описание теплового движения атомов, и для получения структурной модели, более соответствующей экспериментальным данным, предпочтительно использовать разложение Грама-Шарлье.

## 1.6. Структура и фазовые переходы в кристаллах $MHAO_4$

### 1.6.1. Структурные фазовые переходы в кристаллах $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ и их дейтерированных аналогах

Общую формулу кристаллического семейства, к которому принадлежат кристаллы-суперпротоники, можно записать  $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$ , где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ . К настоящему времени это семейство представлено соединениями  $MHAO_4$ ,  $M_3H(AO_4)_2$ ,  $M_4H_2(AO_4)_3$ ,  $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot y H_2O$ ,  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$  и твердыми растворами на их основе.

Эффект появления аномально высокой протонной проводимости в суперпротониках впервые был установлен в кристаллах  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$ , представляющих подгруппу  $MHAO_4$  (рисунок 1.19) [5], а затем и в других соединениях этой подгруппы:  $RbHSeO_4$  [91-93],  $(NH)_4HSeO_4$  [91, 92],  $CsDSO_4$  [94],  $CsH_2PO_4$  [95],  $CsH_2AsO_4$  [96],  $(NH)_4HSO_4$  (фазовый переход, индуцированный гидростатическим давлением 0.4 ГПа) [97],  $RbHSO_4$  (фазовый переход, индуцированный гидростатическим давлением 0.29 ГПа) [98], а также и в других подгруппах. В более ранней работе [99] приведены результаты измерений в кристаллах  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  и  $Na_3H(SO_4)_2$  и показано повышение проводимости в кристаллах  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  до  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T \approx 413 \text{ К}$ . Но из сравнения двух соединений был сделан вывод, что вклад протонов в проводимость в них отсутствует, а изменение параметров в  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  обусловлено миграцией вакансий (в частности групп  $NH_4$ ), образовавшихся из-за наличия примесей в образцах. Взаимосвязь появления высокой протонной проводимости и качественных изменений системы водородных связей впервые для этого кристаллического семейства была установлена в результате исследований структуры кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [A5, A6]

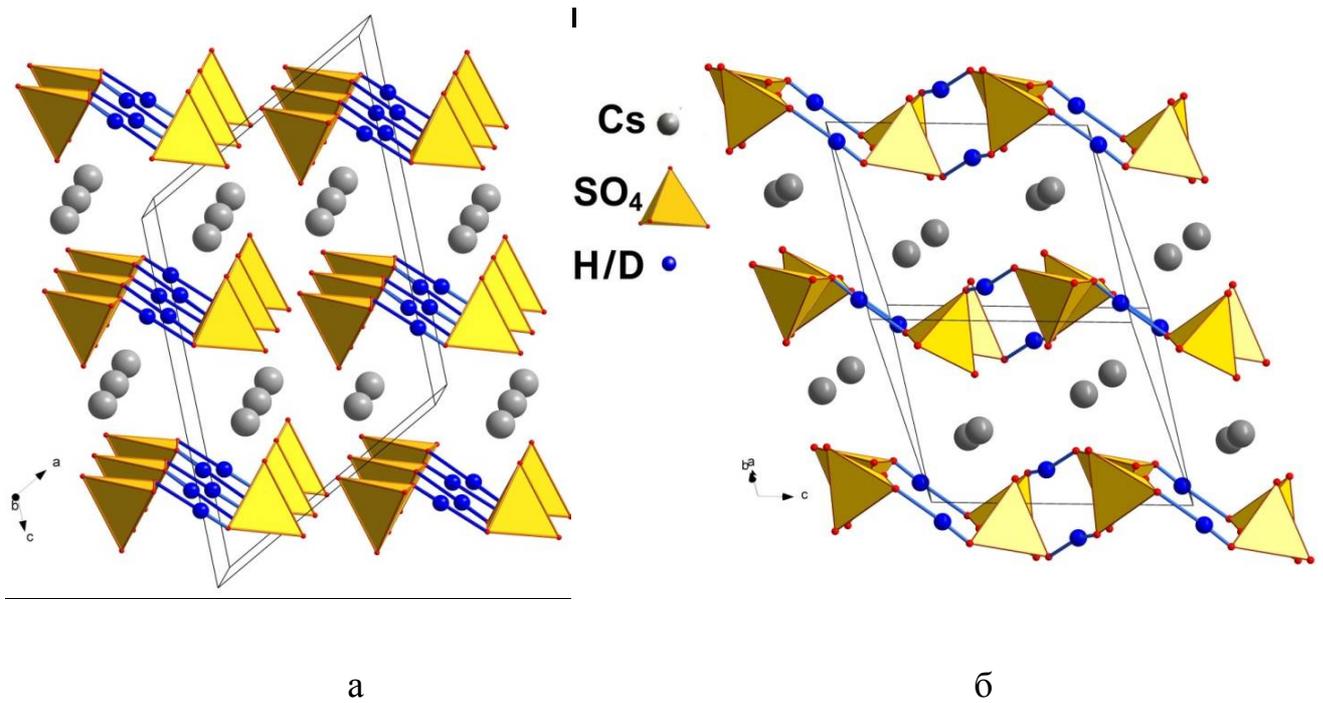


**Рисунок 1.19.** Температурные зависимости проводимости в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  (1 – нагревание, 2- охлаждение) [5] (а);  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (измерения по направлениям: 1 –  $a^*$ , 2 –  $b^*$ , 3 –  $c^*$ ) [95] (б); на вставках показаны зависимости при нагревании и охлаждении в окрестности фазового перехода

При повышении температуры в суперпротониках регистрируется появление anomalно высокой протонной (суперпротонной) проводимости, по величине близкой к проводимости расплавов этих солей  $\sim 10^{-3} \div 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . По данным структурных исследований в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  установлена следующая последовательность фазовых переходов при повышении температуры (таблица А1 приложения А) [100 - 106]:

фаза III  $\overline{T \approx 330 \text{ K}}$  фаза II  $\overline{T \approx 414 \text{ K}}$  фаза I (суперпротонная).

При переходе из фазы III в фазу II симметрия кристаллов не меняется, сохраняется пространственная группа  $P2_1/c$  (далее пр. гр.), но происходит существенная перестройка структуры: наблюдаются смещения атомов Cs и повороты тетраэдров  $\text{SO}_4$ , сопровождающиеся изменениями системы водородных связей (рисунок 1.20). При дальнейшем повышении температуры наблюдается переход кристаллов в фазу I и изменение симметрии – пр. гр.  $I4_1/amd$  [101].



**Рисунок 1.20.** Атомная структура кристаллов  $\text{CsHSO}_4$ : фаза III по данным [102] (а) и фаза II по данным [109] (б)

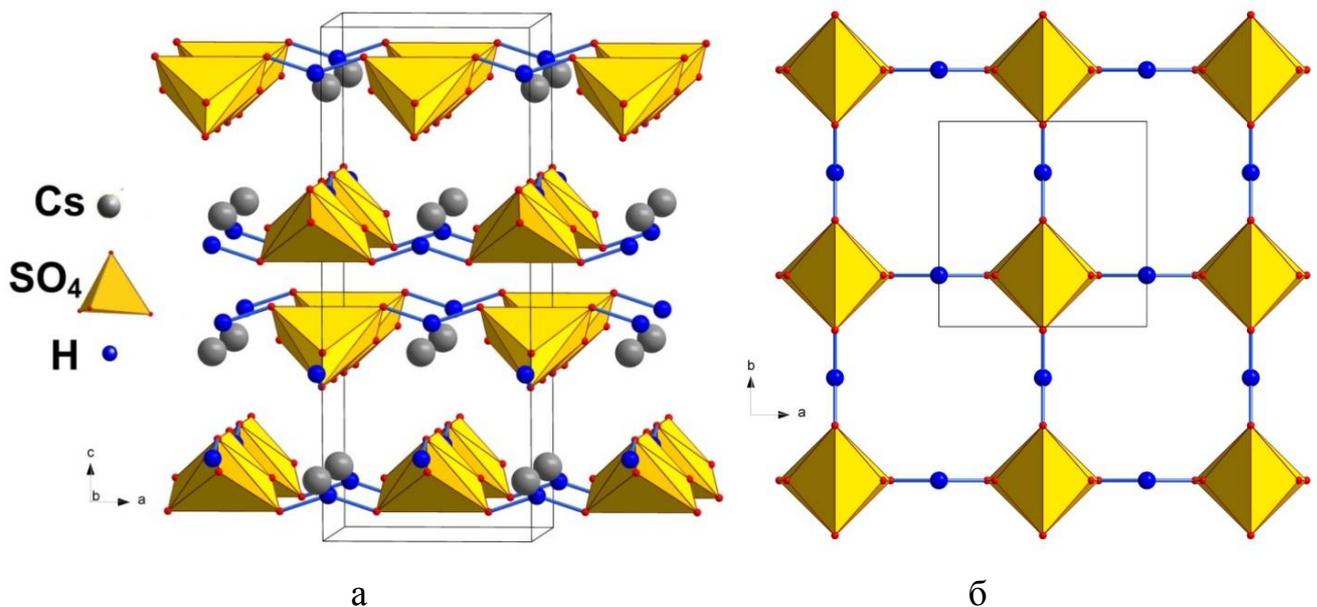
Дейтерированные кристаллы  $\text{CsDSO}_4$  [100, 107 - 109] уже при комнатной температуре находятся в фазе II (пр. гр.  $P2_1/c$ ) (рисунок 1.20б) и при  $T \approx 412$  К переходят в суперпротонную фазу I (пр. гр.  $I4_1/amd$ ).

В результате нейтронографических исследований кристаллов  $\text{CsHSeO}_4$  и  $\text{CsDSeO}_4$  [110] установлено, что они изоструктурны гидро- и дейтеросульфатам цезия, при комнатной температуре находятся в фазе II (пр. гр.  $P2_1/c$ ) и переходят в высокотемпературную фазу I при  $T \approx 401$  К. Проведенные исследования моно- и поликристаллических образцов  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{CsDSO}_4$ ,  $\text{CsHSeO}_4$  и  $\text{CsDSeO}_4$  [110] выявили ряд особенностей фазовых переходов в этих соединениях, в том числе были отмечены замедленная кинетика и разбиение образцов на блоки с различающейся ориентацией осей, что приводило к существенному снижению точности определения структуры кристаллов.

В соединении  $\text{CsHSO}_4$  (рисунок 1.20) каждый тетраэдр  $\text{SO}_4$  участвует в двух водородных связях с одноминимумным потенциалом, формируя цепочку (в фазах III и II). Из четырех атомов O тетраэдра  $\text{SO}_4$  один является донором, а другой –

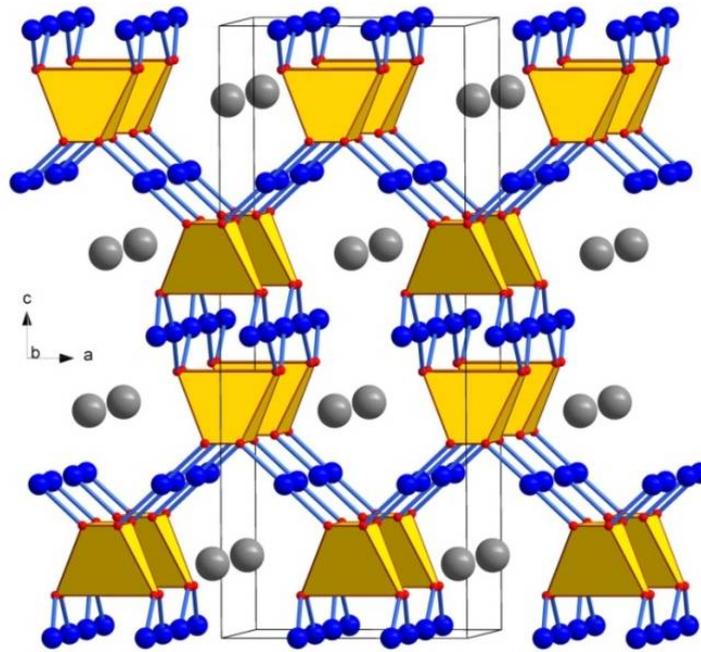
акцептором водородных связей. Расстояние S - O больше для атомов O, которые участвуют в водородных связях, и величина удлинения больше для атома O-донора по сравнению с атомом O-акцептором. Средняя длина связей S-O в фазе III при комнатной температуре равна  $\approx 1.477(8)$  Å [102] ( $1.472$  Å [105]), в фазе II при 300 К -  $1.482(9)$  Å [109]. Длина водородных связей составляет  $2.554(6)$  Å [102] ( $2.544$  Å [105]), в фазе II при 300 К -  $2.633(5)$  Å [109].

В результате ряда исследований [101, 103, 104, 108, 109] был сделан однозначный вывод о тетрагональной симметрии высокотемпературной фазы I – пр. гр.  $I4_1/amd$ , основном мотиве и положении атомов Cs и S/Se (позиции  $4a$  и  $4b$ ). Тогда как данные о позициях атомов O и H/D различаются. В [103, 108] приведены данные о расположении атомах O в двух позициях O1 ( $16h$ ) и O2 ( $16h$ ) с заселенностью  $q_{O1} = q_{O2} = \frac{1}{2}$  и позиции атома H ( $8e$ ) с заселенностью  $q_H = \frac{1}{2}$  на вероятной водородной связи O1...H...O1' длиной  $2.70(4)$  Å (рисунок 1.21). Для этой структурной модели суперпротонной фазы минимальное расстояние между позициями атомов водорода H-H' (между слоями) составляет  $3.702(9)$  Å.

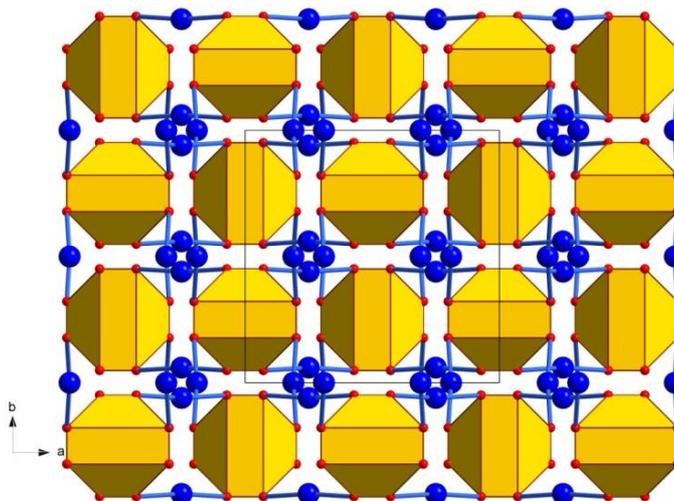


**Рисунок 1.21.** Атомная структура кристаллов CsHSO<sub>4</sub> в фазе I: вид вдоль оси  $b$  (а) и вдоль оси  $c$  (б) по данным [103]

В работе [101] приведены данные о локализации атома О в одной позиции (32*i*) с заселенностью  $q_{\text{O}} = \frac{1}{2}$  и позиции атома Н (16*f*) с заселенностью  $q_{\text{H}} = \frac{1}{4}$  на водородной связи  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}'$  длиной  $2.792 \text{ \AA}$  (рисунок 1.22). При этом минимальное расстояние между позициями атомов водорода Н-Н' равно  $2.173(1) \text{ \AA}$ , что существенно меньше, чем в структурной модели в работе [103].



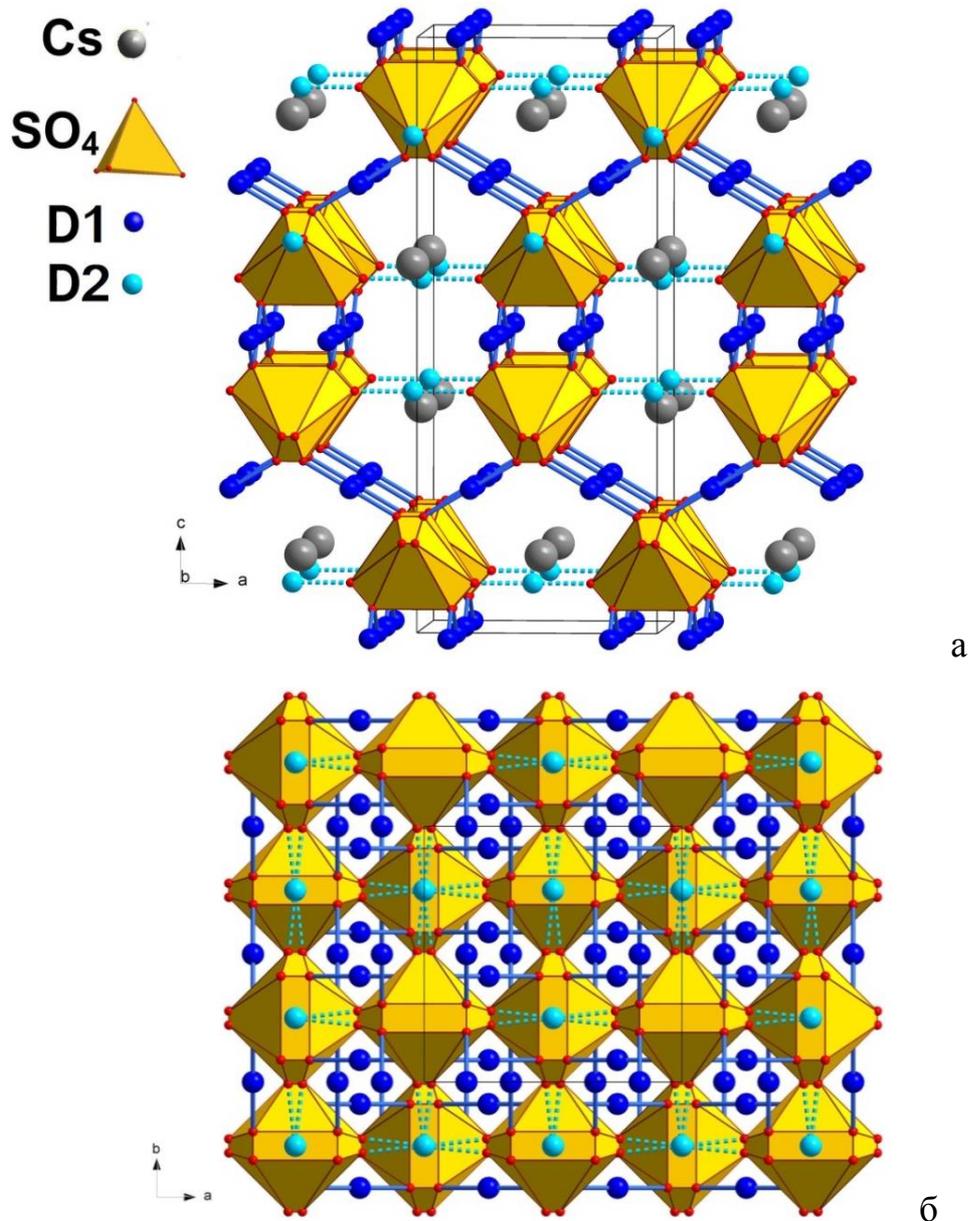
а



б

**Рисунок 1.22.** Атомная структура кристаллов  $\text{CsHSO}_4$  в фазе I: вид вдоль оси *b* (а) и вдоль оси *c* (б) по данным [101]

По результатам нейтронографических исследований порошковых образцов CsDSO<sub>4</sub> [109] приведены данные о разупорядочении атомов O по двум позициям O1 (32i) и O2 (32i) с заселенностью  $q_{O1} = q_{O2} = \frac{1}{4}$  и двух позициях D1 (16f) с заселенностью  $q_{D1} = 0.246(7)$  и дополнительной D2 (8e) с заселенностью  $q_{D2} = 0.094(7)$  (рисунок 1.23). При этом длина водородных связей O1...D1...O1' составляет 2.592(5) Å и O2...D2...O2' - 2.788(5) Å, а минимальное расстояние между позициями атомов D1-D1' равно 1.883(5) Å и D1-D2 - 2.723(3) Å.



**Рисунок 1.23.** Атомная структура кристаллов CsDSO<sub>4</sub> в фазе I: вид вдоль оси *b* (а) и вдоль оси *c* (б) по данным [63]

По полученным структурным данным был проведен анализ межатомных расстояний и сделано предположение о возможных путях перемещения протонов в суперпротонной фазе, например, по позициям  $16f - 8e - 16f$ , с учетом возможных поворотов групп  $\text{SO}_4\text{-H}$  [109]. Аналогичный механизм протонного транспорта был предложен в [93] – перемещение протонов из позиций на водородных связях в позиции между атомами кислорода, не связанными водородными связями в низкотемпературной фазе, т.е. в позиции, являющиеся «структурными дефектами», с одновременным поворотом групп  $\text{H}\text{A}\text{O}_4$ . На наличие таких поворотов  $\text{HSO}_4$  указывают также спектроскопические данные [111]. В работе [112] по нейтрон-дифракционным данным кристаллов  $\text{CsDSO}_4$  и результатам моделирования методом Монте-Карло был сделан вывод о путях диффузии протонов, который соответствует ранее предложенной качественной модели протонного транспорта [109], и в частности о корреляции движения протонов с вращением групп  $\text{SO}_4$ .

В работе [113] приведены результаты моделирования методом молекулярной динамики поведения кристаллов  $\text{CsHSO}_4$  в температурном интервале от 298 до 723 К, включающем суперпротонный переход из фазы II в фазу I при  $T \approx 414$  К. Расчеты показали, что флуктуации ориентации групп  $\text{HSO}_4$  резко увеличиваются при температуре перехода, и параметры этих колебаний коррелируют с температурой перехода: занижение параметров колебаний приводит к повышению температуры перехода, а увеличение - к снижению. На основании полученных зависимостей было сделано заключение, что диффузия протонов не является основным условием существования суперпротонного фазового перехода, тогда как вращательное разупорядочение  $\text{HSO}_4$  групп является достаточным условием для таких переходов.

### **1.6.2. Суперпротонный переход в кристаллах $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ и $\text{CsD}_2\text{PO}_4$**

В течение достаточно длительного времени ведутся исследования свойств и структуры и обсуждение наблюдаемых изменений в кристаллах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Наряду

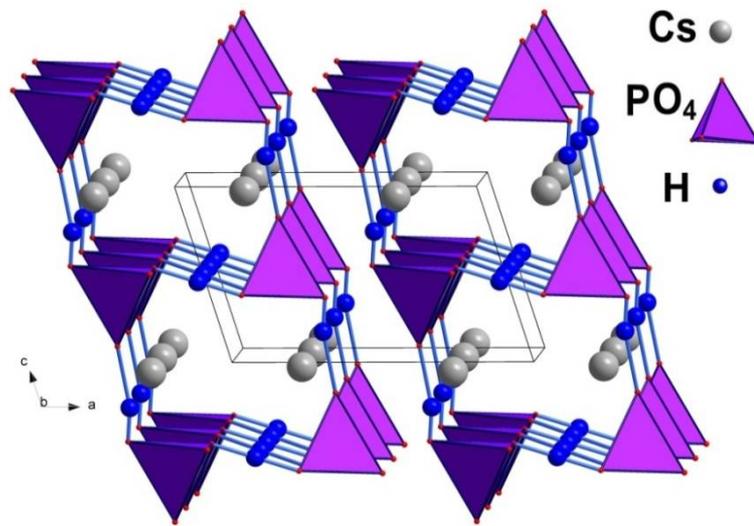
с публикациями о существующем в этих кристаллах суперпротонном фазовом переходе [95, 114 - 122], в ряде публикаций изменения параметров при повышении температуры объяснялись происходящими реакциями разложения и потерей воды [например, 123 - 126]. К настоящему времени однозначно установлено, что при комнатной температуре кристалл  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и изоструктурный ему дейтерированный кристалл  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  имеют моноклинную симметрию и пр. гр.  $P2_1/m$  [127 - 130], а при 504 и 501 К в образцах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  соответственно происходит переход в суперпротонную фазу с пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  [115, 118, 119, 121] (рисунок 1.24в) (таблица А1 приложения А). Параэлектрическая фаза ( $P2_1/m$ ) кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  стабильна в интервале от 153 К (температуры фазового перехода из сегнетофазы с симметрией  $P2_1$ ) до 504 К [127, 115].

Температура суперпротонного фазового перехода достаточно близка к области, где происходит дегидратация кристаллов [115, 131]:

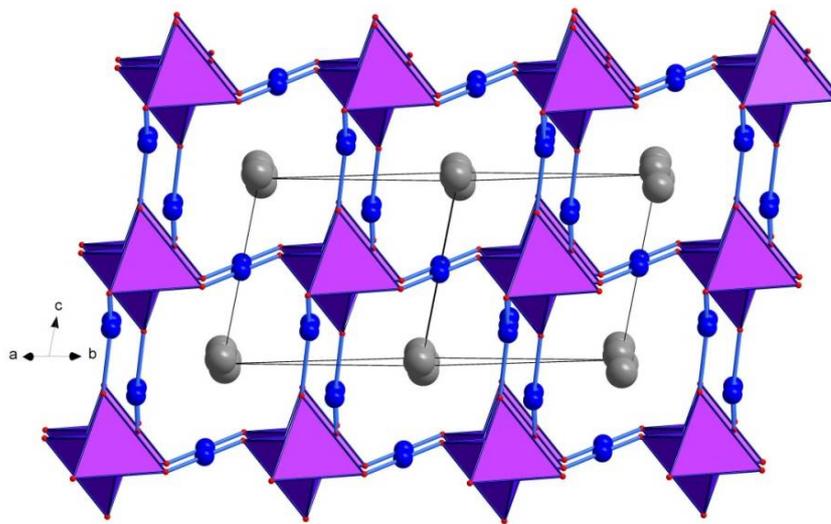


Это является одной из причин расхождения экспериментальных данных, сложности их интерпретации и появления разных точек зрения о причинах появления высокой проводимости в кристаллах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

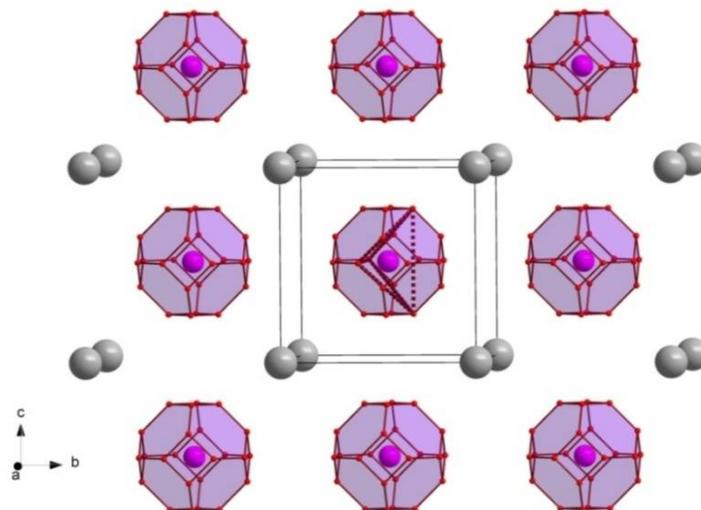
Измерения в условиях повышенной влажности позволили получить структурные данные для высокотемпературной фазы, а также показать обратимость суперпротонного фазового перехода в этих кристаллах [115, 132]. В условиях атмосферного давления и 30 и 90 моль %  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  было установлено, что в поликристаллических образцах величина проводимости  $\approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при 523 К (выше  $T_{\text{фп}}$  на 20 град) остается стабильной более 20 часов. Измерения в интервале температур от 423 до 523 К (пошаговые, с выдержкой в каждой точке 30 мин. для установления температурного равновесия) при 30 моль %  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  и атмосферном давлении показали воспроизводимость температурного поведения образцов в трех циклах нагрева и охлаждения: при нагреве проводимость резко увеличивалась от  $10^{-6}$  до  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $T \approx 503 \text{ К}$ , а при охлаждении резко уменьшалась при несколько меньшей температуре (на  $\approx 10$  град ниже) [132].



а



б



в

Рисунок 1.24. Структура кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ : фаза II в двух проекциях по данным [114] (а, б) и фаза I по данным [121] (в)

В отличие от соединения  $\text{CsHSO}_4$  (рисунок 1.20), в котором в фазах III и II каждый тетраэдр  $\text{SO}_4$  участвует в двух водородных связях, формируя цепочку, в соединении  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (рисунок 1.24а,б) в фазе II каждый тетраэдр  $\text{PO}_4$  участвует в четырех водородных связях, формирующих 3D-структуру. По данным [114, 127, 128, 130] средняя длина расстояний P–O составляет 1.526–1.537 Å. Все четыре атома O тетраэдров  $\text{PO}_4$  участвуют в водородных связях: два атома O – в связях, характеризуемых двухминимумным потенциалом и длиной 2.427-2.472 Å, а два атома O, один как донор, другой как акцептор, – в связях с одноминимумным потенциалом и длиной 2.521-2.562 Å.

На рисунке 1.24в показана структура высокотемпературной фазы I кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Атомы Cs располагаются в вершинах элементарной ячейки, а в центре - тетраэдр  $\text{PO}_4$ . Учитывая наличие в ячейке 4 атомов кислорода, была предложена модель фазы I с разупорядочением тетраэдра  $\text{PO}_4$  по 6 возможным ориентациям [121], как результат несоответствия геометрии тетраэдра и его октаэдрической координации в центре куба. Атом O занимает разупорядоченную позицию ( $24k$ ) с заселенностью  $q_O = 1/6$ . Если сравнить структуру фазы II (рисунок 1.24б) и фазы I (рисунок 1.24в), то 6 ближайших расстояний между атомами Cs – 4.879, 4.982, 5.205 Å в фазе II с повышением симметрии определяют параметр  $a = 4.9615$  Å фазы I, а длины водородных связей 2.427-2.472 Å и 2.521-2.562 Å в фазе II сопоставимы с кратчайшими расстояниями между тетраэдрами  $\text{PO}_4$  в фазе I - 2.28, 2.45, 2.61 Å (между разупорядоченными позициями O ( $24k$ ) соседних групп  $\text{PO}_4$ ).

Используя данные ЯМР спектроскопии в интервале температур 295 – 487 К, в [133] для установления локальной структуры и динамики в зависимости от температуры в параэлектрической фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  был проведен анализ возможной корреляции между движением тетраэдров  $\text{PO}_4$  и протонов. Полученные данные согласуются с ранее опубликованной информацией о локализации одного из протонов на асимметричной водородной связи (между O-донором и O-акцептором) и второго – на водородной связи, характеризуемой симметричным двухминимумным потенциалом, и совершающего перемещения на связи с

частотой  $\geq 10^7$  Гц. В результате рассмотрения ЯМР спектров с учетом различных моделей вращения групп  $\text{PO}_4$  было сделано заключение, что именно вращение этих групп обуславливает перемещение протона, но не все повороты групп могут приводить к таким перемещениям.

### 1.6.3. Фазовые переходы в кристаллах $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ и $\text{RbH}_2\text{PO}_4$

По данным исследований структуры и свойств в кристаллах  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  [134 - 138] были установлены фазовые переходы при 317 К из сегнетоэлектрической фазы с пр. гр.  $P2_1$  в промежуточную фазу с пр. гр.  $P2_1/c$ , а при 377 К в параэлектрическую фазу с симметрией  $P2_1/m$ , которая стабильна до температуры  $\approx 525$  К [119] и является изоструктурной параэлектрической фазе II кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (таблица А1 приложения А). При дальнейшем нагреве наблюдалась дегидратация и разложение образцов.

В отличие от пары кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и дейтерированного  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ , которые кристаллизуются с моноклинной симметрией, выращенные кристаллы  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  и  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  имеют различные структурные типы и симметрию. Кристаллы  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  [139] изоструктурны дигидрофосфату калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  с пр. гр.  $\bar{I}42d$  [33], также как и кристаллы  $(\text{NH})_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [140] и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  [141].

В кристаллах  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  были зарегистрированы фазовые переходы: при охлаждении до 146 К из параэлектрической (пр. гр.  $\bar{I}42d$ ) в сегнетоэлектрическую фазу (пр. гр.  $Fdd2$ ) [139, 142], которые изоморфны фазам  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . При нагреве при 363 К - переход из фазы с пр. гр.  $\bar{I}42d$  в фазу с симметрией  $P2_1/m$  [143]. По данным дифракционных исследований порошковых образцов, полученных на лабораторных дифрактометрах и источнике синхротронного излучения, моноклинная фаза  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  стабильна до  $\approx 473$  К (при измерениях в условиях повышенной влажности). При более высоких температурах наблюдалась дегидратация образцов [143]:



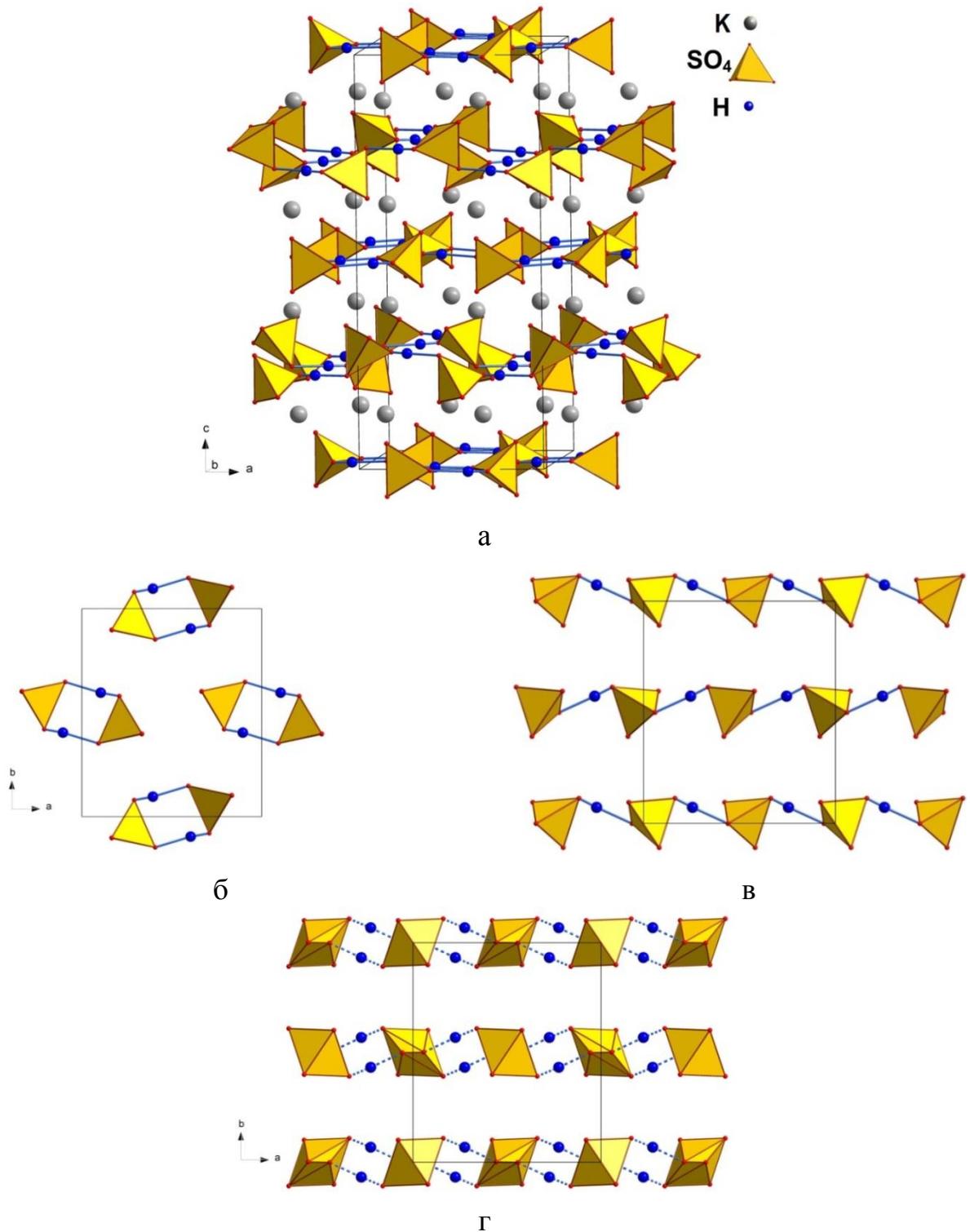
Переход при повышении температуры из фазы с пр. гр.  $\bar{1}42d$  в фазу с другой симметрией наблюдался также и в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (пр. гр.  $P2_1/m$ ) [144] и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  [96]. В кристаллах  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  при этом переходе было зарегистрировано повышение проводимости на несколько порядков [96]. По структуре моноклинная фаза близка фазе II кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (та же пр. гр.  $P2_1/m$ ), и полученные экспериментальные данные о последовательности фазовых переходах в вышеупомянутых кристаллах не исключают возможности существования в них высокотемпературной суперпротонной фазы, возможно, с кубической симметрией.

Для изучения в параэлектрической фазе кристаллов  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  перемещений протонов на водородной связи с двухминимумным потенциалом была успешно использована резонансная дифракция рентгеновского излучения на источнике синхротронного излучения [145]. Измерение запрещенных по симметрии отражений 006 и 550 показало увеличение их интенсивности при повышении температуры в сравнении с уменьшающейся интенсивностью «обычных» нерезонансных отражений в соответствии с разработанной моделью, а также выявило дополнительный вклад в резонансный структурный фактор, связанный с наиболее вероятной локальной конфигурацией протонов на водородных связях из трех обсуждаемых. Разработанная методика продемонстрировала высокую чувствительность энергетических спектров к локальному окружению атомов, что может быть использовано для исследований фазовых переходов и других процессов, сопровождающихся смещениями или разупорядочением атомов.

#### 1.6.4. Структура кристаллов $\text{KHSO}_4$ и $\text{KHSeO}_4$

В отличие от вышеупомянутых соединений  $\text{MHAO}_4$  в кристаллах  $\text{KHSO}_4$  (рисунок 1.25а) тетраэдры  $\text{SO}_4$  объединяются водородными связями двумя способами: в димеры или цепочки, образующие чередующиеся слои (рисунок 1.25б,в) [146 - 149]. Водородные связи, объединяющие тетраэдры  $\text{SO}_4$  в димеры, имеют длину  $2.620(2) \text{ \AA}$  и характеризуются одноминимумным

потенциалом. Вероятно, также одноминимумный потенциал имеют водородные связи, объединяющие тетраэдры  $\text{SO}_4$  в цепочки и равные  $2.581(2) \text{ \AA}$  [149], хотя нельзя исключить и вероятность двухминимумного потенциала [150].



**Рисунок 1.25.** Структура кристаллов  $\text{KHSO}_4$  по данным [149]: структура при комнатной температуре (а) и составляющие ее слои из димеров (б) и цепочек (в), слой из цепочек из тетраэдров  $\text{SO}_4$  в высокотемпературной фазе (г)

В кристаллах  $\text{KHSO}_4$  при  $T \approx 463$  К обнаружен структурный переход из фазы с пр. гр.  $Pbca$  в фазу с пр. гр.  $Bbcm$  [149] (таблица А1 приложения А). При сохранении в высокотемпературной фазе таких особенностей строения, как слои из димеров или цепочек тетраэдров  $\text{SO}_4$  (с водородными связями длиной 2.647(4) и 2.607(6) Å соответственно), наблюдается разупорядочение позиций атомов О и Н, образующих водородные связи в цепочках (рисунок 1.25г). Межатомные расстояния в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  в этих цепочках равны:  $\text{S-O}_{\text{донор}}$  - 1.753(4) Å,  $\text{S-O}_{\text{акцептор}}$  - 1.398(4) Å. Обращает внимание существенная разница этих значений в сравнении с соответствующими величинами в низкотемпературной фазе - 1.568(1) и 1.470(1) Å (при  $T = 293$  К). Увеличение расстояния  $\text{S-O}_{\text{донор}}$  до 1.753(4) Å приводит к повышению среднего значения расстояния  $\text{S-O}$  в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  - 1.492 Å. При этом в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  в димерах и высокотемпературной, и в низкотемпературной фазах средние значения  $\text{S-O}$  имеют почти равные величины 1.475 и 1.479 Å [149]. Близкие средние значения  $\text{S-O}$  (1.472 - 1.477 Å) были получены и в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  с использованием рентгеновских данных, в том числе и при повышении температуры [102, 105, 106, 151]. Учитывая разупорядочение позиций Н, которое должно было бы привести к ослаблению водородных связей, естественным было бы уменьшение разницы расстояний  $\text{S-O}$  и возможным объяснением ее увеличения является наличие неучтенных факторов.

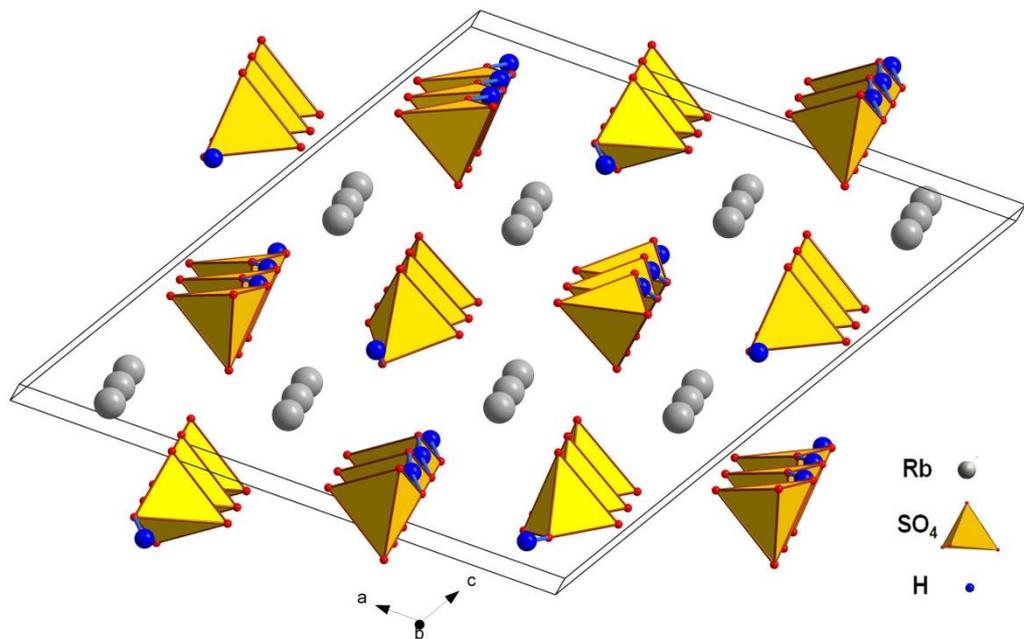
Разупорядочение позиций О приводит к появлению вдоль цепочек дополнительных водородных связей и позиций Н (рисунок 1.25г), что, вероятно, и обуславливает при повышении температуры перемещение протонов и увеличение проводимости до  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [152]. При дальнейшем нагреве выше 475 К наблюдалась дегидратация образцов и образование соединения  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Кристаллы  $\text{KHSO}_4$  при комнатной температуре изоструктурны гидросульфату калия и имеют близкие параметры (пр. гр.  $Pbca$ ) [153]. Исследования в частично дейтерированных образцах процессов протонного (дейтронного) транспорта методами ЯМР спектроскопии [154, 155] позволили обнаружить обменные процессы между протонами водородных связей цепочек и

димеров и установить, что скорость и энергия активации именно этих процессов определяет микроскопические характеристики проводимости в кристаллах  $\text{KHSeO}_4$ . Выше  $T \approx 417 \text{ K}$  в образцах наблюдалось увеличение проводимости, вклад в который, возможно, вносит разупорядочение групп  $\text{SeO}_4$ .

### 1.6.5. Структура кристаллов $\text{RbHSO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ и влияние гидростатического давления на их фазовые переходы

Кристаллы  $\text{RbHSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при комнатной температуре являются изоструктурными [156 - 160], имеют пр. гр.  $P2_1/c$  и близкие параметры элементарных ячеек (таблица А1 приложение А). Как и в гидросульфатах и гидроселенатах цезия (рисунок 1.20), в этих кристаллах тетраэдрические группы  $\text{SO}_4$  объединены водородными связями (асимметричными, с одномоимным потенциалом) в цепочки (рисунок 1.26). Отличие – в соединениях  $\text{RbHSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  эти цепочки одномерные, и их формируют две симметрично-неэквивалентные позиции Н.



**Рисунок 1.26.** Структура кристаллов  $\text{RbHSO}_4$  в параэлектрической фазе по данным [157]

Длины водородных связей в кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  - 2.531(9), 2.615(9) Å [157] и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  - 2.514(6), 2.598(5) Å [160] сравнимы по величине и близки к значениям, полученным для соединений  $\text{CsHSO}_4$  - 2.554(6) Å [102], 2.544 Å [105],  $\text{KHSO}_4$  - 2.581(2), 2.620(2) Å [149]. Средняя длина связей S–O в кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  равна 1.462 и 1.473 Å [157], в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  - 1.459 и 1.473 Å [160] и сопоставима с геометрией тетраэдров  $\text{SO}_4$  в других соединениях гидросульфатов.

В результате структурных исследований в обоих кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в одном из симметрично-неэквивалентных тетраэдров  $\text{SO}_4$  было обнаружено существенное увеличение параметров тепловых колебаний атомов кислорода [158, 160], что послужило основанием для вывода о его разупорядочении по двум ориентациям. При понижении температуры в кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  происходит сегнетоэлектрический фазовый переход соответственно при 264 К и 270 К из фазы с пр. гр.  $P2_1/c$  в фазу с симметрией  $Pc$ , сопровождающийся упорядочением тетраэдров  $\text{SO}_4$  [161, 162].

Поскольку фазовый переход в состояние с высокой проводимостью предшествует плавлению, учитывая установленное ранее повышение температуры плавления при приложении гидростатического давления, с целью обнаружить суперпротонную фазу были изучены фазовые  $P$ - $T$  диаграммы кристаллов  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  и  $\text{RbHSO}_4$  в интервале температур до 520 К [97, 98]. В результате проведенных исследований было показано, что гидростатическое давление больше 0.4 ГПа в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и 0.29 ГПа в кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  индуцирует переход в суперпротонную фазу, проводимость которой достигает значений  $\approx 10^{-3}$ - $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, и при повышении давления температурная область стабильности этой фазы расширяется.

### 1.6.6. Структура и свойства кристаллов $\text{RbHSeO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$

Исследования кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ , первоначально вызванные интересом к их сегнетоэлектрическим свойствам и изучению влияния химического состава на фазовые переходы, позволили однозначно установить,

что механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в этих соединениях аналогичный и связан с изменениями водородных связей [91, 163 - 169].

В кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  при температуре  $T_c \approx 371$  К зарегистрирован сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода [163]. Рентгеноструктурные исследования [170, 171] показали, что в структуре параэлектрической фазы - две кристаллографически независимые группы  $\text{SeO}_4$ , а в сегнетоэлектрической фазе - три группы  $\text{SeO}_4$ , объединенные водородными связями. Но точность полученных структурных параметров оказалась недостаточной для анализа изменений даже в расположении тяжелых атомов и тем более для выводов о локализации атомов H и изменениях водородных связей.

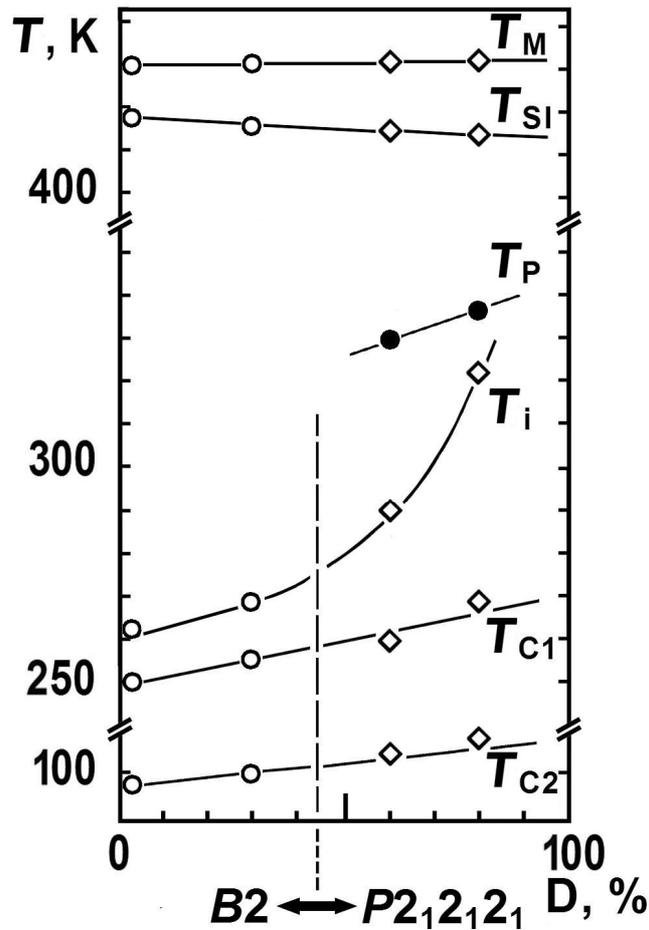
Авторы работ [172, 173], обсуждая большой изотопический эффект в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  ( $\Delta T_c$  интерполированное на 100% дейтерирования, составляет 145 град), выдвинули предположение, что сегнетоэлектрический фазовый переход связан с упорядочением позиций атомов H на водородных связях. Исследования магнитного экранирования ядер (МЭЯ)  $^{77}\text{Se}$  [168] показали, что в сегнетоэлектрической фазе все три симметрично-неэквивалентных ядра Se имеют близкие параметры МЭЯ. При повышении температуры и переходе в парафазу изменение компонент тензоров МЭЯ наблюдается только у одного из атомов Se, свидетельствуя о симметризации соединяющей их водородной связи. На основании полученных данных был сделан вывод, что в парафазе атомы H разупорядочены на одной из водородных связей с симметричным двухминимумным потенциалом, который ниже  $T_c$  становится ассиметричным, и атомы H упорядочиваются в одном из двух возможных положений [166]. На другой водородной связи позиция H упорядоченная уже в парафазе.

В результате исследований порошковых образцов  $\text{RbHSeO}_4$  в параэлектрической фазе при температуре 387 К с использованием нейтрон-дифракционных методов были получены структурные данные с более высокой точностью [174], позволившие уточнить структурную модель из [171] и подтвердить сделанные ранее выводы о различии водородных связей и разупорядочении позиции водорода на одной из них.

При нагревании выше температуры  $\approx 446$  К кристаллы  $\text{RbHSeO}_4$  претерпевают еще один фазовый переход, при котором электропроводность скачком возрастает до величины  $\sigma \approx 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , характерной для суперионных проводников [92, 93] (таблица А1 приложения А). Анализ спектров ЯМР в параэлектрической и высокотемпературной фазах показал, что эффективно магнитное окружение всех ядер Se в высокотемпературной фазе становится эквивалентным, и такое усреднение анизотропии магнитного экранирования может быть обусловлено лишь высокосимметричным реориентационным движением групп  $\text{SeO}_4$  [92].

Несмотря на близость структуры кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  у гидроселената аммония наблюдается ряд особенностей, выделяющих его из семейства сегнетоэлектриков с водородными связями: наличие несоразмерной фазы, существование метастабильных фаз, а также неизоморфизм дейтерированных аналогов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  [175 - 179]. На рисунке 1.27 приведена схема фазовых переходов в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  с различной степенью дейтерирования [169]. Сравнивая с кристаллами  $\text{RbHSeO}_4$ , можно отметить что в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_{\text{C1}}$  снизилась на  $\approx 120$  град ( $371 \text{ К} \rightarrow 250 \text{ К}$ ) [164], а температура перехода в высокотемпературную фазу  $T_{\text{S1}}$  - на  $\approx 30$  град ( $446 \text{ К} \rightarrow 417 \text{ К}$ ) [91 - 93]. По данным [92] эти соединения отличаются и носителями зарядов: в проводимость в высокотемпературной фазе в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  вносят вклад протоны, а в  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  - протоны и группы  $\text{NH}_4$ .

Рентгеноструктурные исследования пара- и сегнетоэлектрической фаз кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  [180, 181] показали, что по расположению тяжелых атомов гидроселенат аммония близок к гидроселенату рубидия, но отличается, вероятно, разупорядочением всех позиций атомов H на водородных связях.

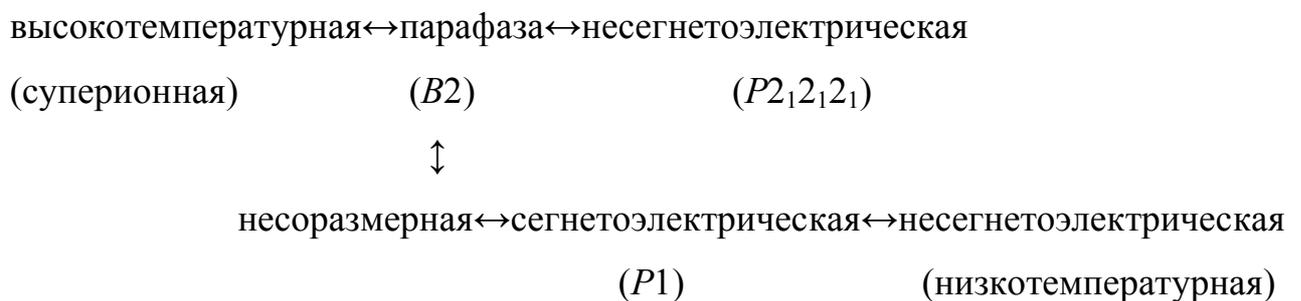


**Рисунок 1.27.** Схема фазовых переходов в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  с различной степенью дейтерирования [169]

Методом ЯМР  $^{77}\text{Se}$  было установлено, что изменения положений линий Se и компонент тензора МЭЯ  $^{77}\text{Se}$  в сегнетофазе  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  по сравнению с парафазой аналогичны изменениям в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  [167]. В интервале температур 251.5-262 К между парафазой и сегнетофазой в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  установлена фаза, в которой форма линий спектра ЯМР  $^{77}\text{Se}$  и их температурная зависимость типичны для пространственно-модулированной структуры [175]. По ориентационным зависимостям формы линий спектра ЯМР установлено, что модуляция компонент тензора МЭЯ  $^{77}\text{Se}$  наблюдается только на одной из водородных связей.

Замещение в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  водорода на дейтерий до концентрации  $\approx 45\%$  приводит к изотопическому сдвигу температуры фазовых переходов. При более высоких концентрациях дейтерия кристаллы вырастают из водного раствора в модификации с пр. гр.  $P2_12_12_1$  [182] в отличие от недейтерированных с пр. гр.  $B2$ . Отличие этих двух модификаций - развороты тетраэдров  $\text{SeO}_4$  (некоторых на угол  $\approx 45^\circ$ ). При нагревании ромбической модификации наблюдается переход в фазу, идентичную моноклинной [176, 177], и при последующем прохождении температурной шкалы кристаллы испытывают последовательность фазовых переходов аналогичную недейтерированным аналогам.

В результате спектроскопических исследований была обнаружена неустойчивость структуры  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  в определенном интервале температур [183]: при выдержке кристаллов при температуре ниже 271 К наблюдалось изменение спектра ЯМР во времени. Стабилизировавшийся новый спектр соответствовал ромбической модификации аналогичной той, в которой растут дейтерированные кристаллы. При последующем охлаждении фазовые переходы в сегнетофазу и низкотемпературную несегнетоэлектрическую фазу не наблюдали. Таким образом, в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  в зависимости от условий может реализоваться одна из двух указанных ниже последовательностей фазовых переходов:



В таблицу А1 приложения А сведены данные для вышеупомянутых кристаллов  $M\text{H}\text{AO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ,  $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4$ ) и их дейтерированных аналогов о фазовых переходах при повышении температуры, включая суперпротонные переходы, а также основные кристаллографические характеристики.

### 1.7. Заключение к Главе 1

При проведении исследований структуры кристаллов, обладающих фазовыми переходами, наряду с определением позиционных параметров, не менее важным является определение параметров тепловых колебаний атомов, и в частности выявление отклонений от гармонического приближения. Анализ изменений тепловых параметров атомов при разных температурах способствует установлению атомного механизма фазового перехода, а также выявлению путей перемещения ионов. Характер ангармоничности может быть различным, но ее нарастание, как правило, ведет к изменению физических характеристик кристалла. Результаты исследований параметров тепловых колебаний атомов в кристаллах со структурными типами перовскита и эльпасолита наглядно демонстрируют, что дифракционные методы позволяют получать надежную информацию о тепловом движении атомов, включая ангармонические параметры.

Использование взаимодополняющих методик структурной кристаллографии может способствовать успешному решению задач по установлению взаимосвязей атомного строения и физико-химических свойств кристаллов, в том числе водородсодержащих соединений.

Анализ литературных данных для кристаллов-суперпротоников показал, что, несмотря на значительный объем накопленной информации об их свойствах, до сих пор остаются разногласия в интерпретации наблюдаемых аномалий параметров, в вопросах о механизмах фазовых переходов, путях перемещения протонов. Это связано как с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, так как на температурное поведение кристаллов влияет множество факторов, так и с проблемами получения данных о структуре высокотемпературных фаз. Получение прецизионных структурных данных могло бы способствовать, как характеризации изучаемых соединений  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  и установлению структурной обусловленности изменения их физико-химических свойств, так и выявлению общих закономерностей в семействе кристаллов-суперпротоников.

## ГЛАВА 2

### Прецизионные структурные исследования кристаллов $\text{RbHSeO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$

#### 2.1. Дифракционные экспериментальные данные

В кристаллическом семействе  $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4, \text{HAsO}_4$ ) кристаллы  $M\text{HAO}_4$  были первыми, привлечшими внимание своими свойствами – сегнетоэлектрическими ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), проводящими ( $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$ ). Как показано в главе 1, при наличии большого объема собранных данных о свойствах этих соединений информации о происходящих изменениях их структуры при повышении температуры намного меньше.

В кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  были установлены аналогичные механизмы сегнетоэлектрического фазового перехода, сопровождающегося изменениями водородных связей. Для получения данных о структурных изменениях в этих кристаллах при повышении температуры нами были проведены нейтронографические исследования [А7-9]. Выбор нейтронографического метода диктовался необходимостью локализации атомов водорода и определения водородных связей с высокой точностью. Экспериментальные данные получены на дифрактометре "Синтекс  $P\bar{1}$ " на реакторе ВВР-Ц филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Cu-монохроматор, использованы программы, которыми был снабжен дифрактометр). Основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  приведены в таблице 2.1. Для единства описания структур элементарные ячейки кристаллов были выбраны как в работах [180, 181]. Для сегнетофазы  $\text{RbHSeO}_4$  для сравнения структурных изменений наряду с элементарной ячейкой  $P$  была использована также ячейка с нестандартной установкой  $B$ :

$$\vec{a}_B = -2\vec{a}_P - \vec{c}_P; \vec{b}_B = -\vec{b}_P; \vec{c}_B = \vec{c}_P. \quad (2.1)$$

Интенсивности отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом фактора Лоренца. Поглощение нейтронов в кристаллах не

учитывалось, т.к. влияет незначительно. Уточнение структурных моделей было выполнено методом наименьших квадратов с учетом экспериментальных весовых множителей. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов на атомах Rb, N, Se, O, H взяты из [184].

**Таблица 2.1.** Основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов RbHSeO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>

	RbHSeO <sub>4</sub>			NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>	
T, К	293		383	293	400
Размер образца, мм	7.0 (диаметр)			6.0 (диаметр)	
пр. гр., Z	P1, 3	B1, 6	B2, 6	B2, 6	B2, 6
a, Å	10.622(4)	19.852(8)	19.962(9)	19.754(8)	19.863(13)
b, Å	4.622(1)	4.622(1)	4.634(2)	4.607(1)	4.620(3)
c, Å	7.575(3)	7.575(3)	7.611(3)	7.550(2)	7.593(7)
α, град	89.35(3)	90.64(3)	90	90	90
β, град	110.84(3)	90.04(3)	90	90	90
γ, град	102.13(3)	102.75(3)	102.76(3)	102.59(3)	102.59(5)
V, Å <sup>3</sup>	339.0(2)	677.9(4)	686.7(4)	670.5(4)	680.1(9)
D <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	3.371		3.328	2.407	2.373
λ, Å	1.167				
Тип сканирования	θ/2θ				
μ, см <sup>-1</sup>	0.077		0.076	0.092	0.090
(sin θ/λ) <sub>max</sub> , Å <sup>-1</sup>	0.79		0.79	0.79	0.79
Область h, k, l	+h, ±k, ±l		+h, ±k, ±l	+h, ±k, ±l	+h, ±k, ±l
Число отражений измеренных / независимых I > 3σ(I), R <sub>int</sub>	2339 / 2317, -		1088 / 1069, -	1285 / 744, 0.056	897 / 532, 0.060
Метод уточнения	МНК по F				
Учет экстинкции, коэффициент	Изотропная, тип I, распределение Лоренца (Becker & Coppens [85])				
	0.609(7)×10 <sup>6</sup>		0.281(5)×10 <sup>6</sup>	1.38(2)×10 <sup>6</sup>	1.55(2)×10 <sup>6</sup>
R/wR*	0.044 / 0.053		0.039 / 0.053	0.047 / 0.051	0.054 / 0.055
Программы	PROMETHEUS [74] (версия [A2]), DIAMOND [34]				

\*  $R = \sum_{hkl} |F_{\text{эксп}} - F_{\text{выч}}| / \sum_{hkl} |F_{\text{эксп}}|$ ;  $wR^2 = \sum_{hkl} w(F_{\text{эксп}} - F_{\text{выч}})^2 / \sum_{hkl} wF_{\text{эксп}}^2$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_{\text{эксп}})$

## 2.2. Структурные модели параэлектрической фазы кристаллов $\text{RbHSeO}_4$

Для уточнения структуры парафазы  $\text{RbHSeO}_4$  при 383 К в качестве исходных были взяты координаты неводородных базисных атомов из [174], пересчитанные в установку  $B2$ . Без учета атомов H уточнение структурной модели привело к факторам  $R/wR = 0.122/0.166$ .

Структура кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  показана на рисунке 2.1. Основу структуры составляют тетраэдры  $\text{SeO}_4$ , связанные водородными связями в зигзагообразные цепочки параллельные оси  $b$ . Между цепочками расположены атомы Rb. В независимой области элементарной ячейки расположены два симметрично-неэквивалентных атома Rb: Rb1 на оси 2 и Rb2 в общем положении, а также симметрично-неэквивалентные группы  $\text{SeO}_4$ :  $\text{Se1O}_4$  на оси 2 (такие группы объединены водородными связями, обозначенными в ранее опубликованных работах как  $\alpha$ -связи [167, 168]) и  $\text{Se2O}_4$  в общем положении (такие группы объединены водородными связями, обозначенными как  $\beta$ -связи).

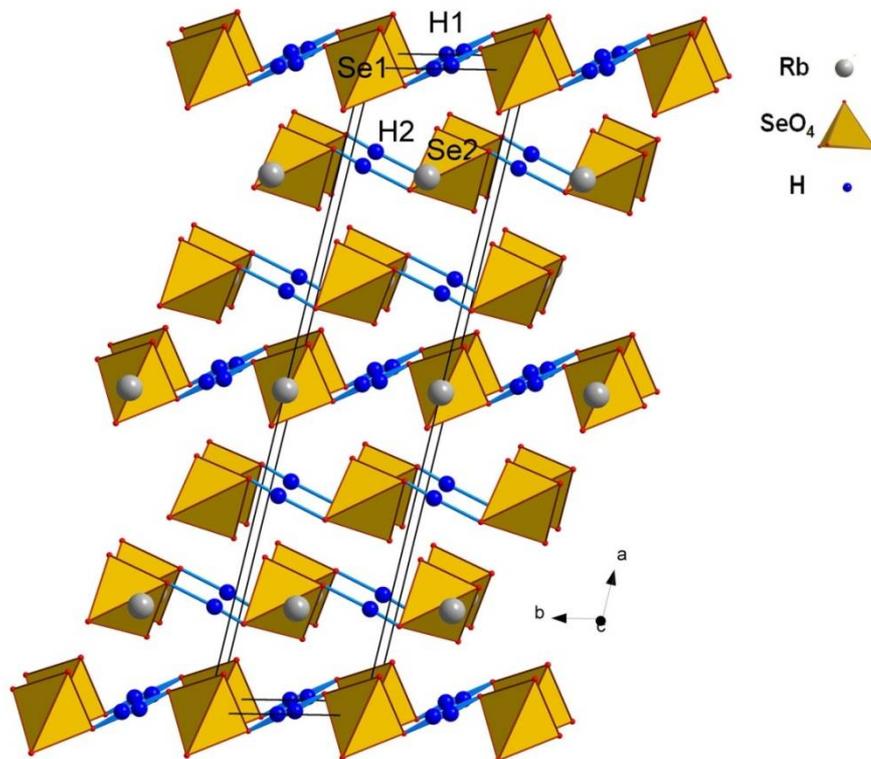


Рисунок 2.1. Структура кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$



На картах разностных синтезов атому Н2 соответствует компактный пик, и водородная  $\beta$ -связь  $O5-H2 \cdots O3'$  имеет характерную геометрию, когда атом  $O5$  является донором, а атом  $O3'$  - акцептором.

Распределение ядерной плотности вблизи позиции атома Н1 существенно отличается: пик вытянут вдоль связи  $O1-O1''$  и имеет широкую область почти одинаковых значений плотности. Высота пика в  $\approx 1.5$  раза меньше, чем у атома Н2. Экстремальное значение плотности регистрируется на оси симметрии 2, которая является центром водородной  $\alpha$ -связи  $O1-H1-O1''$ . Такое распределение ядерной плотности можно интерпретировать двояко. Во-первых, оно может быть результатом суперпозиции плотностей, отвечающих двум позициям, заселенным атомами водорода с равной вероятностью  $1/2$ . На рисунке 2.2а они обозначены  $H1_2$  и  $H1_2'$ . Высокий уровень плотности на оси 2 трактуется в этом случае как результат перекрытия плотностей близко расположенных атомов. Разупорядочение атома Н1 по двум позициям может быть либо статическим (в пространстве), либо динамическим (во времени). Динамическое разупорядочение по двум позициям предполагает, что время жизни протона в минимумах потенциального рельефа много больше времени перескока. Геометрия двух равновероятных водородных связей  $O1-H1_2 \cdots O1''$  и  $O1-H1_2' \cdots O1''$ , полученная в результате уточнения двухпозиционной модели, практически совпадает с обычной геометрией водородной связи. При этом число уточняемых параметров для атома Н1 равно 9 (3 позиционных и 6 тепловых). Уточнение этой модели приводит к факторам расходимости  $R/wR = 0.039/0.053$  [А7]. Уточненные параметры атома  $H1_2$  приведены в таблице В1 приложения В. Полученные в результате уточнения двухпозиционной модели параметры неводородных атомов согласуются с данными из [174].

Другая возможная интерпретация полученного распределения ядерной плотности - локализация атома Н1 на оси 2 с аномально большими параметрами тепловых колебаний и, возможно, нарушением гармонического закона колебаний. Анализ существующих подходов к учету ангармоничности тепловых колебаний атомов позволил выбрать формализм разложения плотности вероятности

смещения атома из равновесного положения  $P(\vec{X})$  в ряд Грама-Шарлье по квази моментам (тензоры 2-го, 3-го и более высокого ранга) [A2]. Введение ангармонических членов существенно увеличивает число уточняемых параметров на каждый базисный атом структуры, и при этом ангармонические параметры коррелируют между собой, а также с позиционными и гармоническими тепловыми параметрами атома. В данном случае при уточнении структуры последовательно вводились тензоры температурного фактора до 4-го ранга, что даже с учетом ограничений, диктуемых точечной симметрией позиции атома H1, дает 17 уточняемых параметров. Опыт прецизионных структурных исследований показывает, что среди этого множества параметров физически значимых характеристик тепловых колебаний существенно меньше. В условиях сильной корреляции между параметрами и ограниченного объема экспериментальных данных для выявления значимых параметров была использована следующая процедура: на первых этапах уточнения варьировались все ненулевые по условиям симметрии компоненты тепловых тензоров, а затем компоненты, которые по абсолютной величине были меньше стандартных отклонений и не приводили к заметному изменению  $R$ -фактора, приравнивались к нулю и в последующие этапы уточнения не включались. Такая процедура позволила выявить и учесть только значимые компоненты тензоров:  $D^{2222} = -0.36(4)$  и  $D^{1222} = 0.019(6)$ . Физическая обоснованность полученных таким методом ангармонических параметров независимо подтверждается картами распределения суммарной функции плотности вероятности, на которых отсутствуют области отрицательных значений.

Число уточняемых параметров атома H1 в однопозиционной модели равняется 7 (1 координатный, 6 тепловых), что на два параметра меньше, чем в двухпозиционной модели. На рисунке 2.2а положение атома H1 в однопозиционной модели обозначено как H1<sub>1</sub>. При этом водородная связь характеризуется равными расстояниями O1-H1<sub>1</sub> и O1"-H1<sub>1</sub> - 1.27(1) Å и углом O1-H1-O1" - 180°. Уточнение однопозиционной модели с учетом ангармоничности тепловых колебаний приводит к таким же  $R$ -факторам, как и уточнение модели с

разупорядочением атома H1 по двум позициям [A7]. Заключительные координаты и тепловые параметры базисных атомов структурной модели приведены в приложении в таблице B1; основные межатомные расстояния и углы сведены в таблицу B2. Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№72533).

Следует отметить, что выбор любой из двух моделей размещения атома H1 не влияет на результаты уточнения параметров остальных базисных атомов структуры. Таким образом, в данном случае наблюдается ситуация, достаточно часто встречающаяся в дифракционных методах исследования, когда отдать предпочтение одной из моделей только по величине фактора расходимости невозможно, и для окончательного выбора необходима дополнительная информация.

### **2.3. Структурная модель сегнетоэлектрической фазы кристаллов RbHSeO<sub>4</sub> с учетом двойникования**

При температуре 293 К кристаллы RbHSeO<sub>4</sub> находятся в сегнетоэлектрической фазе, и при выборе достаточно большого по размеру образца для нейтронографического исследования естественно было предположить наличие в нем доменной структуры, обнаруженной в [163]. На этапе обработки экспериментальных данных было проверено это предположение. При равенстве суммарных объемов доменов двух ориентаций в исследуемом образце на дифракционной картине наблюдалась бы имитация симметрии парафазы (лауэвский класс  $2/m$ ). По классификации [185, 186] возможное двойникование в RbHSeO<sub>4</sub> следует отнести к псевдомероздрическому закону с углом разориентации  $\omega > 0$  и индексом двойника  $n=1$ , и учитывая, что при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу происходит понижение симметрии кристалла  $B2 \rightarrow P1$ , а группа  $P1$  является  $t$  подгруппой  $B2$ , домены будут двойниковыми, а не антифазными [187]. То есть преобразование одного домена в другой происходит с помощью оси второго порядка, которая выступает элементом двойникования.

Для проверки наличия двойникования было выполнено усреднение интенсивностей эквивалентных по симметрии отражений в рамках лауэ-симметрии  $2/m$ , что привело к достаточно высокому значению фактора усреднения  $R_{\text{int}} = 10.3\%$ . Детальный анализ распределения интенсивностей показал существенное отклонение от симметрии  $2/m$ : 38.5% пар интенсивностей  $I_{hkl}$  и  $I_{hk-l}$  имели  $R$ -фактор усреднения более 10%. Анализ отражений, которые в парафазе являются симметрично-эквивалентными, и геометрия элементарной ячейки позволили однозначно установить триклинную симметрию сегнетофазы. Отклонения в экспериментальных данных от симметрии  $2/m$  надежно свидетельствовали о различии суммарных объемов доменов в сегнетофазе  $\text{RbHSeO}_4$ , что позволило на первых этапах анализа структуры считать образец близким к монокристаллическому.

В качестве исходных данных для уточнения структуры сегнетофазы были взяты координаты базисных атомов парафазы, и, считая образец монокристаллическим, было проведено уточнение положения базисных атомов без учета атомов водорода ( $R/wR = 0.120/0.158$ ). Как и для параэлектрической фазы, по разностным синтезам ядерной плотности были локализованы атомы Н.

Никаких существенных изменений в геометрии водородной  $\beta$ -связи  $\text{O5-H2}\cdots\text{O3}'$  и ставшей в сегнетофазе симметрично-неэквивалентной связи  $\text{O55}'\text{-H22}\cdots\text{O33}$  не обнаружено. Здесь и далее индексами (I) и (II) обозначены пары атомов, которые в структуре парафазы были симметрично-эквивалентными относительно оси 2.

Из сравнения рисунков 2.2а и 2.2в видны изменения распределения ядерной плотности в области атома Н1, сопровождающие фазовый переход. Атому Н1 при 293 К на сечениях разностного синтеза плотности соответствует существенно более компактный пик, чем при температуре 383 К. Положение пика сместилось с середины связи  $\text{O1-O11}'$  практически в позицию  $\text{H1}_2'$  парафазы, а по величине он стал близким к пикам атомов Н2 и Н22. Распределение ядерной плотности свидетельствует об изменении  $\alpha$ -связи: в сегнетофазе она становится одноминимумной, как и  $\beta$ -связь.

Добавление атомов H1, H2, H22 к числу базисных и уточнение структурной модели привело к факторам расходимости  $R/wR = 0.046/0.054$  [A7]. Межатомные расстояния и углы, полученные в результате уточнения, сведены в таблицу B2 приложения B.

После уточнения структурных параметров в предположении монокристаллического образца был построен остаточный синтез плотности, с которого удалены все атомы, включая атом H1, сместившийся в одну из позиций H1<sub>2</sub>' двухпозиционной модели парафазы. На этом синтезе в области, соответствующей второй позиции H1<sub>2</sub> двухпозиционной модели, был обнаружен пик плотности  $\approx 1/10$  от величины пика в позиции H1. На распределении плотности на рисунке 2.2в можно также видеть некоторую асферичность пика, соответствующего атому H1. Естественно предположить, что наблюдаемое распределение связано с присутствием в исследуемом образце доменов второй ориентации, хотя их суммарный объем невелик.

Для учета двойникования в образце необходимо определить отношение объемов компонент двойника и провести выделение вклада одной компоненты в экспериментальные структурные факторы  $F_3(hkl)$ . В данном случае эти задачи решались по методике, изложенной в [188]. Для образца с двумя двойниковыми компонентами можно записать:

$$|F_3(hkl)|^2 = (V_1 + V_2)^{-1} \times (V_1 |F_{31}(hkl)|^2 + V_2 |F_{32}(hk\bar{l})|^2), \quad (2.1)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - объемы доменов 1-й и 2-й ориентаций соответственно. При  $V_1 : V_2 = 1$  величины  $|F_3(hkl)| = |F_3(hk\bar{l})|$  и происходит завышение дифракционной симметрии (в исследуемом случае до моноклинной  $2/m$ ). Из условия минимума функции

$$\Phi = \sum_{hkl} \{ |F_3(hkl)|^2 - [k_1 |F_{31}(hkl)|^2 + k_2 |F_{32}(hk\bar{l})|^2] \} \quad (2.2)$$

методом наименьших квадратов определяются коэффициенты приведения структурных амплитуд каждой из компонент двойника к общей шкале -  $k_1$  и  $k_2$ . Здесь  $F_B(hkl)$  - вычисленные в абсолютной шкале структурные факторы. По коэффициентам приведения осуществляется оценка относительных объемов компонент двойника:

$$V_1 : V_2 = k_1 : k_2. \quad (2.3)$$

Затем рассчитывается вклад одной компоненты  $|F_{31}(hkl)|^2$  в  $|F_3(hkl)|^2$ :

$$|F_{31}(hkl)|^2 = k_1 |F_{B1}(hkl)|^2 \times |F_3(hkl)|^2 : |F_B(hkl)|^2. \quad (2.4)$$

Выполняется уточнение модели структуры, рассчитывается следующее приближение  $F_B(hkl)$  и соответствующие  $k_1$ ,  $k_2$  и  $|F_{31}(hkl)|^2$  и т.д., итерация за итерацией. Для учета экстинкции и анизотропии тепловых колебаний атомов в вычисленных структурных факторах  $F_B(hkl)$  для двух ориентаций доменов была использована совместно с комплексом программ *PROMETHEUS* специальная программа, разработка и применение которой изложены в [189].

В результате уточнения с использованием изложенной выше методики было получено соотношение объемов компонент в исследуемом образце  $V_1:V_2 = 7.4:1$ , т.е. действительно в первом приближении образец можно было считать монодоменным. Учет доменов второй ориентации снизил факторы расходимости до  $R/wR = 0.044/0.053$  [A7]. Позиционные и тепловые параметры базисных атомов структуры, полученные с учетом двойникового, приведены в приложении В в таблице В1, а основные межатомные расстояния и углы сведены в таблицу В2. Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№72534).

#### **2.4. Структурные параметры и их изменения при фазовом переходе с учетом двойникового кристаллов RbHSeO<sub>4</sub>**

Структуру кристаллов RbHSeO<sub>4</sub> (рисунок 2.1) можно описать как чередование одного слоя из цепочек тетраэдров SeO<sub>4</sub>, скрепленных  $\alpha$ -связями, с двумя слоями цепочек тетраэдров SeO<sub>4</sub>, соединенных  $\beta$ -связями. Неэквивалентность  $\alpha$ - и  $\beta$ -связей коррелирует с неэквивалентностью тетраэдров SeO<sub>4</sub> (таблица В2 приложения В). В парафазе группа Se1O<sub>4</sub> лежит на оси 2, и расстояния Se1-O попарно равны. Но в обоих типах тетраэдров наибольшие межатомные расстояния - между атомами Se и O, участвующими в водородных связях.

Атомы Rb, расположенные между цепочками тетраэдров SeO<sub>4</sub>, окружены 6 тетраэдрами: двумя Se1O<sub>4</sub> и четырьмя Se2O<sub>4</sub> (в сегнетофазе - парами тетраэдров

Se<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Se<sub>22</sub>O<sub>4</sub>). Координационные полиэдры атомов Rb - неправильные 10-вершинники, образованные атомами O, с расстояниями Rb1-O 2.878(3)÷3.325(4) Å (среднее расстояние 3.148 Å) при 383 К и 2.853(3)÷3.336(4) Å (среднее расстояние 3.130 Å) при 293 К. Расстояния Rb2-O несколько больше: при 383 К - 2.925(3)÷3.493(5) Å (среднее расстояние 3.162 Å), при 293 К уменьшаются до 2.907(3)÷3.479(4) Å (Rb2-O) и 2.921(3)÷3.480(4) Å (Rb22-O) (средние расстояния - 3.145 Å и 3.149 Å).

Основные структурные изменения при переходе кристаллов в сегнетофазу связаны с упорядочением атома H1. Водородная α-связь O11'-H1...O1 становится близкой к β-связи по геометрии (расстояния O<sub>д</sub>-H; O<sub>а</sub>...H; угол <O<sub>д</sub>-H-O<sub>а</sub>):

$$O11'-H1...O1 - 1.030(4) \text{ \AA}, 1.498(4) \text{ \AA}, 173.4(4)^\circ;$$

$$O5-H2...O3' - 1.018(5) \text{ \AA}, 1.558(5) \text{ \AA}, 175.9(5)^\circ;$$

$$O55-H22...O33' - 1.019(5) \text{ \AA}, 1.561(5) \text{ \AA}, 175.2(5)^\circ.$$

Соответственно функциям атомов O (донор/акцептор) изменяются длины связей Se-O в тетраэдре Se1O<sub>4</sub>.

В методическом плане представляет интерес сопоставление полученных без учета и с учетом двойникования межатомных расстояний. В исследуемом образце имело место превалирование одной из компонент двойника ( $V_1:V_2 = 7.4:1$ ), поэтому уточнение структурной модели без учета двойникования выявило происходящие при фазовом переходе структурные изменения. С учетом двойникования эти тенденции проявляются более четко [A7] (таблица B2 приложения B). Однозначно фиксируемая связь атома H1 с O11' обуславливает изменение эквивалентных в парафазе расстояний от атома Se1 до атомов O1 и O11. Учет двойникования приводит к увеличению разницы этих величин еще на  $\approx 5\sigma$ . По сравнению с парафазой расстояние Se1-O11 возрастает на 0.044 Å, а расстояние Se1-O1 уменьшается на 0.039 Å. В структурной модели, полученной с учетом двойникования, все тетраэдры SeO<sub>4</sub> в сегнетофазе имеют близкую геометрию: расстояния от атома Se до атомов O, участвующих в водородных связях в качестве донора, становятся равными 1.715(3) Å, в качестве акцептора - 1.632(3) Å, расстояния от атома Se до двух атомов O, не вовлеченных в

водородные связи, - 1.610(7) Å. Средние расстояния в тетраэдрах SeO<sub>4</sub> с учетом стандартных отклонений равны и при фазовом переходе меняются незначительно: в парафазе Se1-O - 1.639 Å и Se2-O - 1.641 Å; в сегнетофазе Se1-O - 1.643 Å, Se2-O - 1.643 Å, Se22-O - 1.641 Å.

Уточнение структуры с учетом двойникования приводит к заметно меньшим параметрам тепловых колебаний атома Н1:  $B_{\text{изо}} = 2.73(6) \text{ \AA}^2$  по сравнению с величиной  $3.13(6) \text{ \AA}^2$  (без учета двойникования) (тепловые параметры вбирают в себя вклад от неучтенной двойниковой компоненты). Учет двойникования позволяет выделить вклады двойниковых компонент и получить физически более значимые структурные параметры.

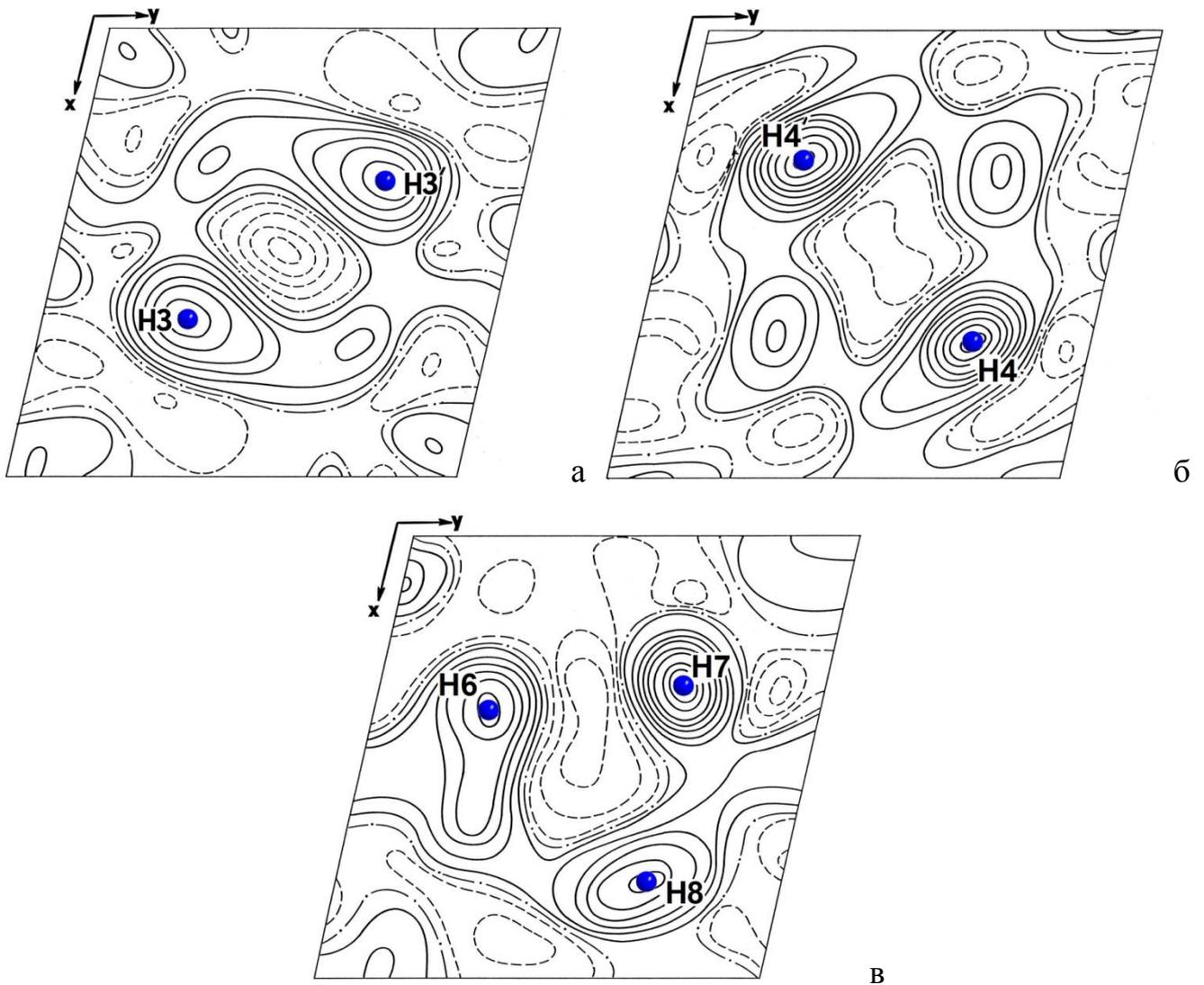
## 2.5. Структура параэлектрической фазы кристаллов NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>

### 2.5.1. Локализация атомов водорода

Для исследования структуры парафазы кристаллов NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub> при комнатной температуре (293 К) в качестве исходных данных были взяты координаты атомов парафазы RbHSeO<sub>4</sub>. Уточнение структурных параметров без учета атомов Н привело к факторам  $R/wR = 0.115/0.157$ . Построенные карты остаточных синтезов ядерной плотности в области α- и β-связей представлены на рисунке 2.3а,б. Полученные распределения аналогичны показанным для парафазы RbHSeO<sub>4</sub> (рисунок 2.2а,б). Атому Н2 соответствует компактный пик на водородной связи O5-H2...O3', в которой донором выступает атом O5, а акцептором – атом O3'. Соответствующий атому Н1 пик вытянут вдоль линии связи O1-O1''. Как и для кристалла RbHSeO<sub>4</sub>, было проведено уточнение одно- и двухпозиционной структурных моделей локализации атома Н1. Для однопозиционной модели, когда предполагается нарушение гармонического закона тепловых колебаний атома Н1, также было применено разложение температурного фактора в ряд Грама-Шарлье. В результате получены две наиболее значимых компоненты теплового тензора 4-го ранга  $D^{2222} = -0.27(5)$  и  $D$



Сильное размытие пиков наблюдается на разностных синтезах плотности вблизи групп N1H<sub>4</sub> и N2H<sub>4</sub> - почти непрерывный шаровой слой (удалены все атомы, кроме водорода) (рисунок 2.4а,б). При этом выделяются четыре экстремума, соответствующие вероятным положениям атомов Н3, Н3', Н4, Н4', и их величина в ~4 раза меньше, чем у атома Н2 на β-связи. На сечении видны два пика и следы от двух других пиков, расположенных вне плоскости сечения. Аналогичная тенденция наблюдается и вблизи группы N2H<sub>4</sub>. На рисунке 2.4в показано сечение, проведенное через позиции атомов Н6, Н7, Н8 группы N2H<sub>4</sub>. И в этом случае пики, соответствующие атомам Н, меньше, чем у атома Н2.



**Рисунок 2.4.** Сечения разностного распределения ядерной плотности кристалла NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub> плоскостями, проходящими через позиции Н3, Н3' (а), Н4, Н4' (б), Н6, Н7, Н8 (в) (шаг изолиний 0.2 фм/Å<sup>3</sup>, обозначения как на рисунке 2.3)

Приведенные выше распределения плотности свидетельствуют о подвижности аммонийных групп [92]. Рассмотрение ближайшего окружения групп  $\text{N}_2\text{H}_4$  показывает, что такая подвижность согласуется со структурными особенностями кристаллов. В структуре  $\text{RbHSeO}_4$  координационные полиэдры атомов Rb - неправильные 10-вершинники, образованные атомами O (таблица В2 приложения В). Такое же координационное окружение и у групп  $\text{NH}_4$  в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  - вблизи каждого атома Н аммонийных групп расположено по несколько атомов кислорода. Наименьшие расстояния (например, Н7-О2 и Н5-О3 равные 1.97(2) Å) коррелируют с углами  $\angle\text{N-H-O}$  наиболее близкими к  $180^\circ$  (таблица В3 приложения В). Четко фиксирующую ориентацию групп  $\text{NH}_4$  сильных водородных связей в структуре нет. Полученные синтезы плотности и анализ координационного окружения указывают на вероятность существования у групп  $\text{NH}_4$  разных ориентационных положений, одинаково приемлемых с кристаллографической точки зрения, и в этой ситуации теплового воздействия оказывается достаточно для их смены.

Уточнение структуры с учетом атомов водорода привело к факторам  $R/wR = 0.047/0.051$  [A8]. Полученные значения тепловых и позиционных параметров структуры даны в приложении В в таблице В1, а основные межатомные расстояния и углы сведены в таблицу В2. Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№72535).

Как и следовало ожидать, полученные параметры тепловых колебаний атомов Н аммонийных групп заметно увеличены, с ярко выраженной анизотропией. В среднем полуоси эллипсоидов тепловых колебаний (ЭТК) атомов Н аммонийных групп составляют: 0.19, 0.32, 0.56 Å. Направления минимальных амплитуд колебаний (0.19 Å) совпадают с направлениями связей N-H, а амплитуды колебаний в плоскостях, перпендикулярных связям N-H (0.56 Å) в 3 раза превосходит амплитуды колебаний вдоль связей N-H.

### 2.5.2. Структура парафазы при повышении температуры

Для исследования структурных изменений, происходящих в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при повышении температуры, были получены нейтронографические данные при 400 К. Для уточнения структурной модели при 400 К использовалась тактика, аналогичная вычислениям при 293 К. После уточнения параметров неводородных атомов были построены разностные синтезы ядерной плотности. При 400 К в области  $\beta$ -связи наблюдается несколько большее размытие пика, соответствующего атому Н2, но характер связи не меняется. Повышение температуры приводит к тому, что на  $\alpha$ -связи разрешение двух позиций атомов Н не наблюдается (рисунок 2.3в), хотя пик на  $\alpha$ -связи все же меньше, чем у атома Н2.

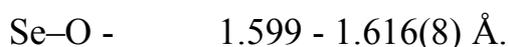
Как и при 293 К, при температуре 400 К было проведено уточнение двух моделей: со статическим разупорядочением атома Н1 по двум позициям и с центральной водородной связью. И в этом случае уточнение структурных моделей привело к одинаковым факторам расходимости, хотя в однопозиционной модели на 4 уточняемых параметра меньше, чем в двухпозиционной модели, так как не были обнаружены значимые ангармонические параметры тепловых колебаний атома Н1. При 400 К ядерная плотность, соответствующая атому Н1, достаточно корректно аппроксимируется однопозиционной моделью с тепловыми колебаниями в гармоническом приближении.

На разностных синтезах в области групп  $\text{N1H}_4$  и  $\text{N2H}_4$  при 400 К никаких существенных изменений по сравнению с синтезами при 293 К не обнаружено. Можно отметить лишь несколько большее размытие пиков, соответствующих атомам Н. В среднем полуоси ЭТК ( $\sigma_i$ ) атомов Н аммонийных групп при 400 К составляют: 0.24, 0.39, 0.58 Å, и по сравнению с температурой 293 К  $\sigma_1^2$  и  $\sigma_2^2$  увеличились почти пропорционально абсолютной температуре, тогда как величина  $\sigma_3^2$ , в большей степени определяемая либрационными колебаниями изменилась мало.

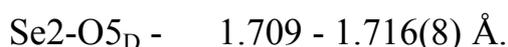
Заключительные  $R$ -факторы для модели структуры при 400 К составили  $R/wR = 0.054/0.055$  [A8]. Уточненные позиционные и тепловые параметры атомов приведены в приложении В в таблице В1, основные межатомные расстояния и углы - в таблице В2. Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№72536).

## 2.6. Сравнительный анализ структуры парафаз $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ и $\text{RbHSeO}_4$

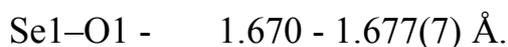
Сопоставление структуры парафаз  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$  [A9] (таблица В2 приложения В) показывает идентичность геометрии соответствующих тетраэдров  $\text{SeO}_4$  и соединяющих их водородных  $\alpha$ - или  $\beta$ -связей. Аналогичные межатомные расстояния практически равны в пределах стандартных отклонений. Тетраэдр  $\text{Se1O}_4$  лежит на оси второго порядка, и расстояния Se-O попарно равны. В обоих типах тетраэдров расстояния между атомами Se и кислородами, не участвующими в водородных связях, наиболее короткие:



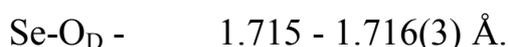
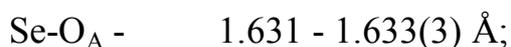
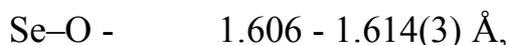
В тетраэдре  $\text{Se2O}_4$  расстояния от атома Se2 до атомов O3, O5 различаются в соответствии с их функциями в водородной  $\beta$ -связи - акцептор (A) или донор (D):



В тетраэдре  $\text{Se1O}_4$  расстояния от атома Se1 до атомов O1 и O1', участвующих в водородных  $\alpha$ -связях, равны среднему значению расстояний Se2-O3 и Se2-O5:



В сегнетофазе  $\text{RbHSeO}_4$  в результате учета двойникования все тетраэдры  $\text{SeO}_4$  по геометрии становятся подобными группе  $\text{Se2O}_4$  с расстояниями Se-O, соответствующими упорядоченному расположению атомов H на водородных связях:



Средняя величина расстояний Se-O в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$  составила 1.634 - 1.643 Å.

При уточнении структуры парафазы кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$  выбор любой из двух моделей разупорядочения атома H1 на  $\alpha$ -связи (статического или динамического) не влияет на результаты уточнения параметров остальных атомов структуры и приводит к одинаковым *R*-факторам. Для выбора модели необходима дополнительная информация.

Анализ межатомных расстояний (таблица B2 приложения B) показывает, что наличие водородных связей с упорядоченным размещением атомов H между группами  $\text{Se}_2\text{O}_4$  приводит к закономерной разнице длин связей Se2-O3 и Se2-O5 - 0.073 - 0.089(8) Å, обусловленной функциями атомов O - донор или акцептор. Рассмотрим с этой точки зрения модель со статическим разупорядочением. Статическое разупорядочение означает, что в каждой ячейке кристалла равновесное положение атома H1 соответствует одной из двух возможных позиций H1<sub>2</sub> или H1<sub>2</sub>'. Следовательно, атомы O1 в разных элементарных ячейках должны играть разные роли: донора или акцептора. Следствием статического разупорядочения атомов H1 должны были бы быть локальные искажения тетраэдров Se1O<sub>4</sub>, подобные описанным выше в тетраэдрах Se<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Позиционные параметры атома O1 в "усредненной" ячейке соответствовали бы, несомненно, среднему расстоянию Se1-O1, а разупорядочение атома O1 в пространстве отразилось бы на параметрах тепловых колебаний этого атома (известно, что тепловые параметры способны "вбирать" в себя малые статические смещения атома от среднего положения), поэтому тепловой параметр  $B_{\text{изо}}$  атома O1 был бы заметно выше, чем у атомов O3 и O5. По полученным данным  $B_{\text{изо}}$  атома O1 даже ниже, чем у атомов O3 и O5 (таблица B1 приложения B), и его ЭТК не более вытянут вдоль связи Se-O, чем ЭТК атомов O3 и O5. Например, в парафазе  $\text{RbHSeO}_4$  среднеквадратичные смещения  $\sigma$  вдоль связи для атомов O1, O3, O5 равны 0.160(3), 0.190(3), 0.161(3) Å соответственно. Для всех трех атомов амплитуды тепловых колебаний вдоль связей Se-O близки к минимальным в ЭТК, как и следует для направления сильной химической связи.

Сравнение для кристалла  $\text{RbHSeO}_4$  параметров тепловых колебаний атомов, которые были симметрично эквивалентными в парафазе, показывает их снижение практически в равной степени при переходе в сегнетофазу (таблица 2.2). Для неводородных атомов уменьшение эквивалентных изотропных тепловых параметров почти строго пропорционально изменению абсолютной температуры. Следует подчеркнуть - уменьшение параметра  $B_{\text{изо}}$  атома O1 пропорционально изменению температуры, что является еще одним свидетельством отсутствия статического разупорядочения этого атома в парафазе. Наибольшее уменьшение параметра  $B_{\text{изо}}$  при переходе из парафазы в сегнетофазу наблюдается у атома H1, свидетельствующее об упорядочении при фазовом переходе. В парафазе  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  повышение температуры сопровождается пропорциональным изменением тепловых параметров всех атомов (в рамках стандартных отклонений), но изменение несколько больше, чем можно было бы ожидать из пропорциональности температуре, что связано с приближением к суперионному фазовому переходу и плавлению.

**Таблица 2.2.** Изменение параметров  $B_{\text{изо}}$  в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при понижении температуры (для  $\text{RbHSeO}_4$  приведены в строках два значения, соответствующие атомам, симметрично-эквивалентным в парафазе)

	$\text{RbHSeO}_4$	$\text{NH}_4\text{HSeO}_4$
	$B_{\text{изо}}(383\text{ K}) / B_{\text{изо}}(293\text{ K})$ (383:293 = 1.31)	$B_{\text{изо}}(400\text{ K}) / B_{\text{изо}}(293\text{ K})$ (400:293 = 1.37)
Rb1 (N1)	1.36(4)	1.61(9)
Rb2 (N2)	1.31(4), 1.30(4)	1.59(6)
Se1	1.33(4)	1.6(1)
Se2	1.28(4), 1.25(4)	1.7(1)
O1	1.35(5), 1.33(5)	1.7(1)
O2	1.31(5), 1.26(5)	1.6(1)
O3	1.32(5), 1.31(5)	1.7(1)
O4	1.32(5), 1.31(5)	1.5(1)
O5	1.32(5), 1.32(5)	1.5(1)
O6	1.32(5), 1.36(5)	1.6(1)
H1 <sub>2</sub>	1.3(1)	2.4(7)
H1 <sub>1</sub>	1.8(2)	2.0(4)
H2	1.19(7), 1.17(7)	1.6(2)

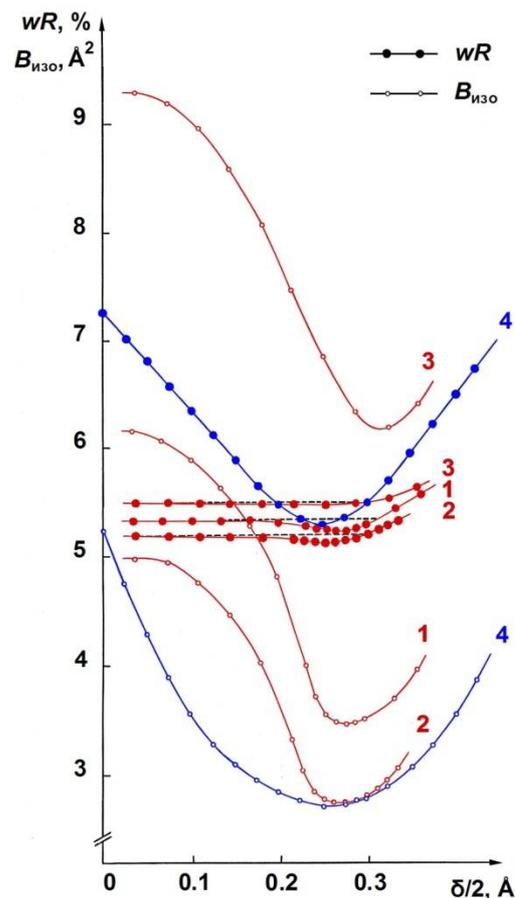
Полученные данные свидетельствуют о динамическом разупорядочении атома  $H1$  на  $\alpha$ -связи, когда его усредненная позиция лежит на оси 2, и атом совершает тепловые колебания, параметры которых существенно отклоняются от гармонического приближения, показывая высокую вероятность его нахождения в позициях  $H1_2$  и  $H1_2'$  [A10]. В случае динамического разупорядочения рассматриваемые атомы являются «одинаковыми» в пространстве кристалла – занимают позицию на элементе симметрии. Статическое разупорядочение означает, что конкретные атомы в ячейке или ячейках занимают позиции, смещенные по разным направлениям относительно элемента симметрии. Фактически, различие между двумя моделями заключается в усреднении - во времени или в пространстве. С этой точки зрения позиционные и тепловые параметры для двухпозиционной модели  $H1_2$  можно использовать в качестве оценки при нахождении атома вблизи минимумов двухминимумной потенциальной кривой, считая, что

$$\langle u_1^2 \rangle \approx \langle u_2^2 \rangle + (\delta/2)^2, \quad (2.5)$$

где  $\langle u_1^2 \rangle$  - среднеквадратичная амплитуда колебаний для однопозиционной модели,  $\langle u_2^2 \rangle$  - среднеквадратичная амплитуда колебаний для двухпозиционной модели,  $\delta$  – расстояние между позициями  $H1_2$  и  $H1_2'$  двухпозиционной модели.

При уточнении любой из рассматриваемых моделей наблюдается корреляция между структурными параметрами. При использовании модели статического разупорядочения необходимо иметь в виду взаимосвязь между позиционными параметрами, которые определяют расстояние  $\delta$  между позициями  $H1_2$  и  $H1_2'$ , и тепловыми параметрами атомов. В случае сильной корреляции между уточняемыми параметрами минимизируемая функция имеет плато практически одинаковых значений, а не четкий минимум, т.е. функция нечувствительна к изменению параметров. В такой ситуации стандартные отклонения нельзя использовать в качестве оценки точности уточняемых параметров, и необходим анализ зависимости типа  $R = f(\rho_1, \rho_2)$ , где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  - параметры с наблюдаемой корреляцией («пошаговое сканирование»).

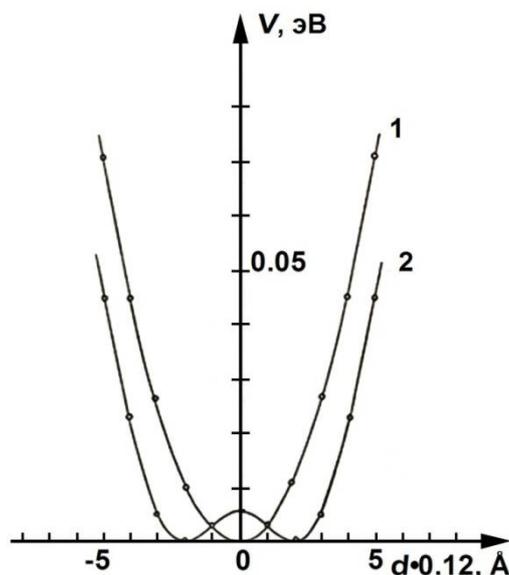
Преимуществом динамической модели разупорядочения, наряду с адекватным отражением происходящих процессов, является определение наиболее вероятных направлений смещений атомов при наличии корреляции между уточняемыми параметрами и возможность наблюдения за изменениями потенциальной кривой в зависимости от температуры, тогда как статическая модель изначально привязана к нескольким потенциальным минимумам. На рисунке 2.5 показаны зависимости  $wR = f(\delta/2)$ , построенные для кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  для дискретного фиксированного набора значений  $\delta/2$  при уточнении всех остальных параметров двухпозиционной модели [A10]. Также показаны соответствующие значения  $B_{\text{изо}}$  атома  $\text{H1}_2$ . Для сравнения приведены данные для сегнетоэлектрической фазы  $\text{RbHSeO}_4$ .



**Рисунок 2.5.** Зависимость факторов  $wR$  и тепловых параметров  $B_{\text{изо}}$  от величины смещения  $\delta/2$  атома  $\text{H1}$  от центра водородной  $\alpha$ -связи для парафазы  $\text{RbHSeO}_4$  при 383 К (1), для парафазы  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при 293 К (2) и 400 К (3), а также для сегнетофазы  $\text{RbHSeO}_4$  при 293 К (4)

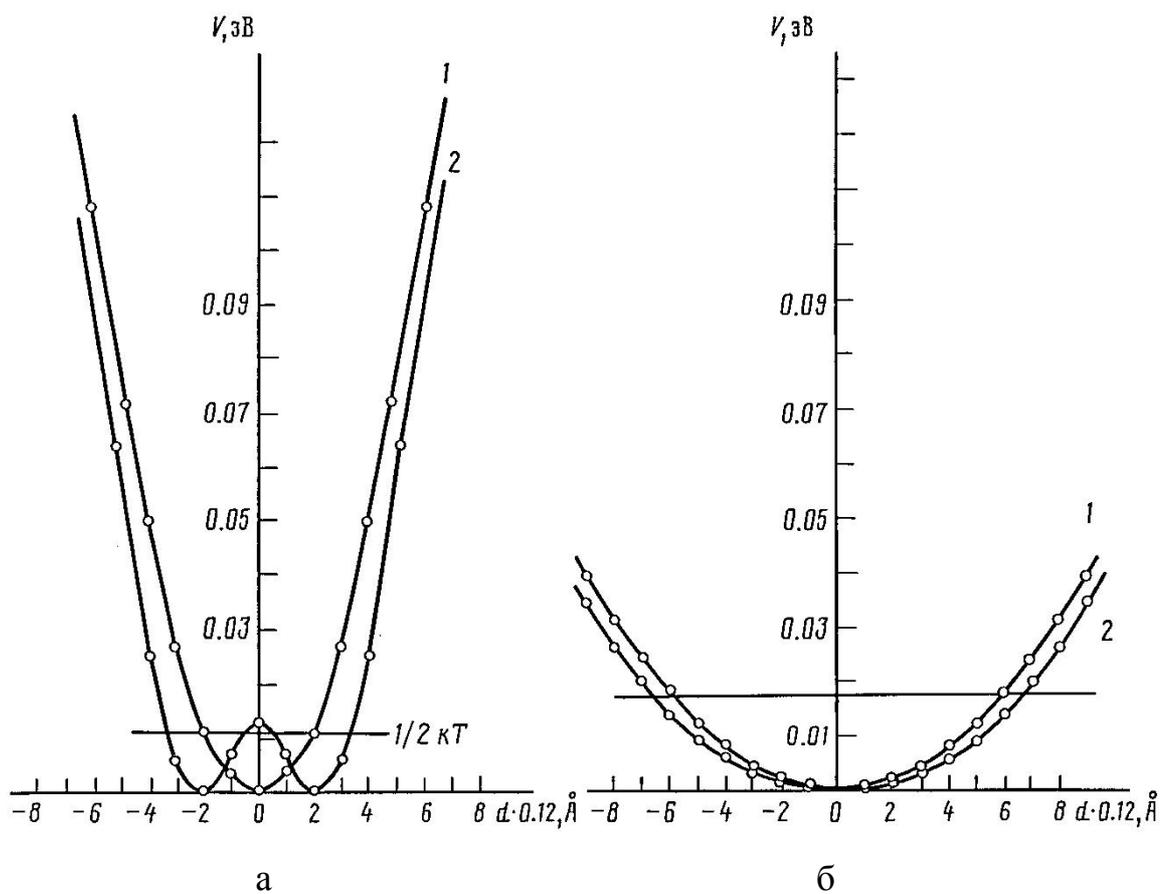
Для сегнетофазы зависимость  $wR$  имеет четкий минимум, соответствующий одной позиции Н1. Минимумы функции  $wR$  при уточнении двухпозиционной модели парафазы практически не регистрируются, отражая реальную ситуацию - вероятность нахождения атома Н в процессе тепловых колебаний в достаточно большом интервале на водородной связи. В этом случае пошаговое сканирование величины  $\delta$  является единственным способом ее определения. Увеличение количества независимых отражений по отношению к числу уточняемых параметров может способствовать снижению корреляции между уточняемыми величинами и получению наиболее точных структурных данных.

Для парафазы  $\text{RbHSeO}_4$  по результатам уточнения однопозиционной модели построено распределение одночастичного потенциала для атома Н1 вдоль линии связи  $\text{O1-O1}''$  (рисунок 2.6). Распределение потенциала имеет два минимума и невысокий потенциальный барьер между ними. Расположение минимумов близко к позициям  $\text{H1}_2$  и  $\text{H1}_2'$  в двухпозиционной модели. Величина потенциального барьера намного меньше  $1/2$  кТ, что свидетельствует о достаточно высокой вероятности прохождения атома Н1 через центр водородной связи  $\text{O1-O1}''$  и согласуется с данными ЯМР о существовании перескоков протона.



**Рисунок 2.6.** Распределение потенциала атома Н1 в кристалле  $\text{RbHSeO}_4$  вдоль линии связи  $\text{O1-O1}''$  при 383 К. Кривые 1 - гармоническое приближение, 2 - ангармоническое приближение

Построенное для кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  аналогичное распределение одночастичного потенциала для атома Н1 вдоль линии водородной связи  $\text{O1-O1}''$  при  $T=293$  К показано на рисунке 2.7а и при  $T=400$  К - на рисунке 2.7б. При 293 К потенциальная кривая имеет два минимума, как у  $\alpha$ -связи парафазы  $\text{RbHSeO}_4$  при 383 К, тогда как при 400 К кривая - пологая и одноминимумная [А9]. Одновременно наблюдается уменьшение длины связи  $\text{O1-O1}''$  с 2.531(9) до 2.483(6) Å. Полученные данные показывают, что нагрев кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  до температур  $\approx 400$  К, близких к температуре перехода в суперионное состояние, приводит к изменению характера одночастичного потенциала атома Н1. Дополнительной тепловой энергии для атома Н1 оказывается достаточно для перекрытия потенциального барьера, регистрируемого при более низкой температуре.



**Рисунок 2.7.** Распределение потенциала атома Н1 в кристалле  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ , вдоль линии связи  $\text{O1-O1}''$  при 293 К (а) и 400 К (б). Кривые 1 - гармоническое приближение, 2 - ангармоническое приближение

Учитывая сходство параметров  $\alpha$ -связей в структуре  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$ , можно предположить, что подобное изменение потенциала атома Н1 на  $\alpha$ -связи имеет место с повышением температуры и в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$ . Такое изменение потенциальной кривой является естественным, если учесть данные ЯМР [46] о переходе кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при 417 К и  $\text{RbHSeO}_4$  при 446 К в суперионную фазу, которая имеет характерную существенно повышенную подвижность групп  $\text{SeO}_4$  и атомов Н, формирующих между ними водородные связи, и очень узкий (порядка десяти градусов) интервал существования. Именно такое повышение подвижности структурных элементов и обуславливает появление высокой протонной проводимости. В кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  дополнительный вклад в проводимость, вероятно, вносят протоны аммонийных групп, ориентационная подвижность которых наблюдается уже при низких температурах.

## 2.7. Заключение к Главе 2

Проведены прецизионные структурные исследования кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  в пара- и сегнетоэлектрической фазах [А7]. С использованием нейтрон-дифракционных данных локализованы атомы Н и подтверждено различие водородных связей в структуре. Структура сегнетофазы определена с учетом двойникования образца, что позволило повысить точность данных и получить физически значимые структурные параметры.

Показано, что при сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходят упорядочение атома Н1 на водородной  $\alpha$ -связи и соответствующее изменение длин связей Se-O в тетраэдрах  $\text{SeO}_4$  [А7]. Локализация атома Н1 в одном из двух потенциальных минимумов на  $\alpha$ -связи приводит к формированию структуры с упорядоченными водородными связями, понижению симметрии и образованию двойниковых доменов в кристаллическом образце.

Проведены прецизионные нейтронографические исследования структуры парафазы кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при 293 и 400 К [А8]. В кристаллах

локализованы атомы Н на водородных связях и в аммонийных группах. Показано, что ориентационная подвижность аммонийных групп в этом соединении обусловлена их координационным окружением: вблизи каждого атома Н расположено несколько атомов кислорода, и отсутствуют однозначно фиксирующие ориентацию групп  $\text{NH}_4$  сильные водородные связи.

Сравнительный анализ структурных параметров парафаз  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$  показал идентичность геометрии соответствующих тетраэдров  $\text{SeO}_4$  и соединяющих их водородных  $\alpha$ - и  $\beta$ -связей. Для атома Н1 на водородной  $\alpha$ -связи в параэлектрической фазе кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  проведено уточнение двух моделей разупорядочения, двухпозиционной и однопозиционной, с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов. По результатам уточнения однопозиционной модели построено распределение одночастичного потенциала для атома Н1. Анализ геометрии тетраэдров  $\text{SeO}_4$  и связывающих их водородных связей, параметров тепловых колебаний атомов и их изменений с температурой позволил отдать предпочтение модели динамического разупорядочения атома Н1 на  $\alpha$ -связи, характеризуемой двухминимумным потенциалом [A9, A10]. Преимуществом динамической модели разупорядочения является адекватное отражение происходящих процессов, выявление предпочтительных направлений тепловых колебаний атомов и возможность наблюдений за изменениями потенциальной кривой в зависимости от температуры, тогда как статическая модель изначально привязана к нескольким потенциальным минимумам.

Установлено изменение характера одночастичного потенциала атома Н1 при повышении температуры. Увеличение температуры в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  сопровождается тенденцией превращения  $\alpha$ -связи в центральную с одноминимумным потенциалом, что является предвестником перехода кристалла в суперионную фазу с высокой подвижностью протонов.

## ГЛАВА 3

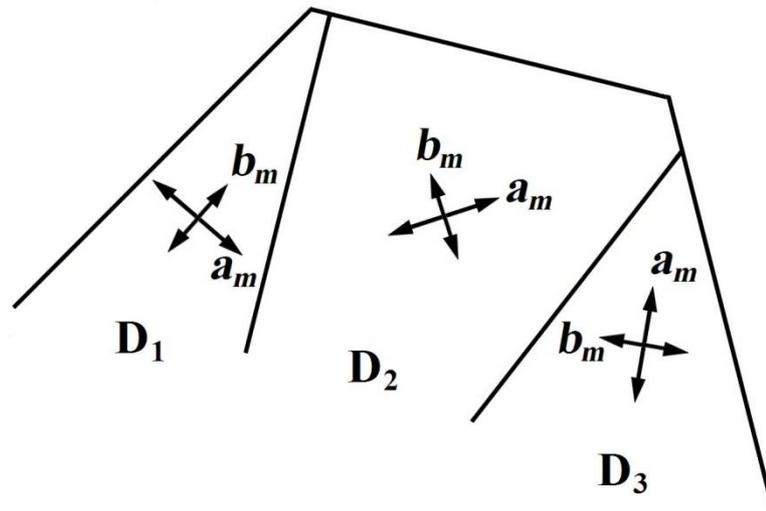
### Исследования взаимосвязи структуры и свойств кристаллов $M_3H(AO_4)_2$

#### 3.1. Суперпротонные фазовые переходы в кристаллах $M_3H(AO_4)_2$

Впервые исследование структурного механизма суперпротонного фазового перехода в кристаллах-суперпротониках было проведено для соединения  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [А6, А11]. К началу структурных исследований этих кристаллов свойства кристаллического семейства  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4, A = S, Se$ ) изучались достаточно интенсивно и всесторонне [например, 190-197]. Что касается структурных исследований, были опубликованы структурные данные для низкотемпературных фаз кристаллов  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [198, 199] и  $Rb_3H(SO_4)_2$  [200] и показана их изоструктурность (пр. гр.  $A2/a, Z = 4$ ).

В кристаллах  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  был обнаружен ряд последовательных фазовых переходов, включая высокотемпературный при 413 К, несобственный сегнетоэластический, предположительно в тригональную модификацию [190, 195, 198]. При исследовании этого соединения при повышении температуры было обнаружено увеличение проводимости до  $\approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , но наблюдаемый эффект был объяснен миграцией вакансий, поскольку в исследуемых одновременно кристаллах  $Na_3H(SO_4)_2$  не было обнаружено появление высокой проводимости, которую могла бы обуславливать подвижность протонов [53].

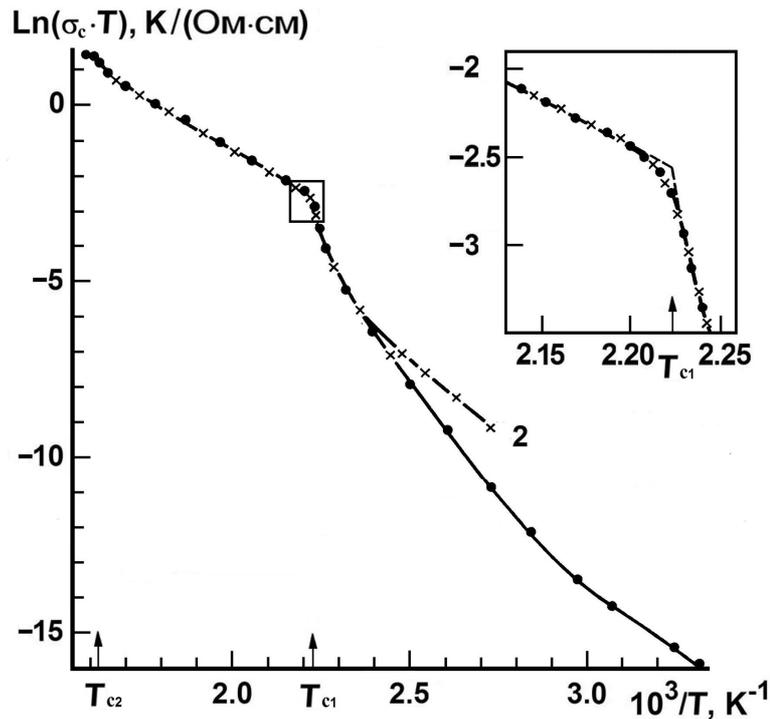
Фазовые переходы при повышении температуры были обнаружены при изучении диэлектрических свойств в кристаллах  $Rb_3H(SO_4)_2$  при 339 К [193] и  $Rb_3H(SeO_4)_2$  при 451 К [194]. Исследования кристаллов  $K_3H(SeO_4)_2$  в интервале температур до 403 К, в том числе доменной структуры оптическими методами и параметров элементарной ячейки рентгеновскими методами, позволили сделать выводы об их изоструктурности соединению  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  и о возможном изменении симметрии при сегнетоэластическом фазовом переходе при 390 К: пр. гр.  $A2/a \rightarrow$  пр. гр.  $R\bar{3}m$  [197].



**Рисунок 3.1.** Домены трех ориентации  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  в кристалле  $Rb_3H(SeO_4)_2$

При исследовании кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  в поляризованном свете в сегнетоэластической фазе была обнаружена характерная для сегнетоэластиков доменная структура [А6]. При нагревании до  $\approx 440$  К доменная структура практически не изменяется. Вблизи  $\approx 449$  К контраст между доменами ослабевает, доменная структура измельчается и выше 449 К исчезает. При охлаждении переход в сегнетофазу сопровождается разбиением кристаллов снова на домены, различающиеся по ориентации на  $120^\circ$  (рисунок 3.1), что соответствует наблюдениям в кристаллах  $K_3H(SeO_4)_2$  [197].

По измерениям статической объемной проводимости  $\sigma_c$  в зависимости от температуры, выполненным А.И. Барановым, в кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$  были обнаружены две аномалии при  $T \approx 449$  и  $\approx 606$  К (рисунок 3.2) [А6]. При температурах вблизи 449 К  $\sigma_c$  изменяется непрерывно, что указывает на фазовый переход второго рода, близкий к первому. При повышении температуры от 449 до 606 К проводимость увеличивается от  $5.5 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , т.е. достигает значений, характерных для суперионных проводников. Выше 606 К проводимость увеличивается до  $6 \cdot 10^{-2}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , но сопровождается деградацией образцов. С целью получить информацию о структурных механизмах протонной проводимости и фазовом переходе при 449 К были проведены структурные исследования кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$ .



**Рисунок 3.2.** Температурная зависимость проводимости для кристалла  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ : при нагревании (1); при охлаждении (2)

### 3.2. Структурные исследования кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

#### 3.2.1. Атомная структура сегнетофазы

Рентгендифракционные эксперименты для монокристаллического образца  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  были проведены на дифрактометре Enraf Nonius CAD-4F при 293 и 473 К. При 293 К кристалл находится в сегнетофазе и разбит на домены, которые имеют достаточно большие размеры. Для дифракционного эксперимента с использованием поляризационного микроскопа был вырезан монодоменный образец и обработан в сферу диаметром 0.14 мм. Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом факторов кинематического, поляризационного и поглощения. Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  приведены в таблице 3.1.

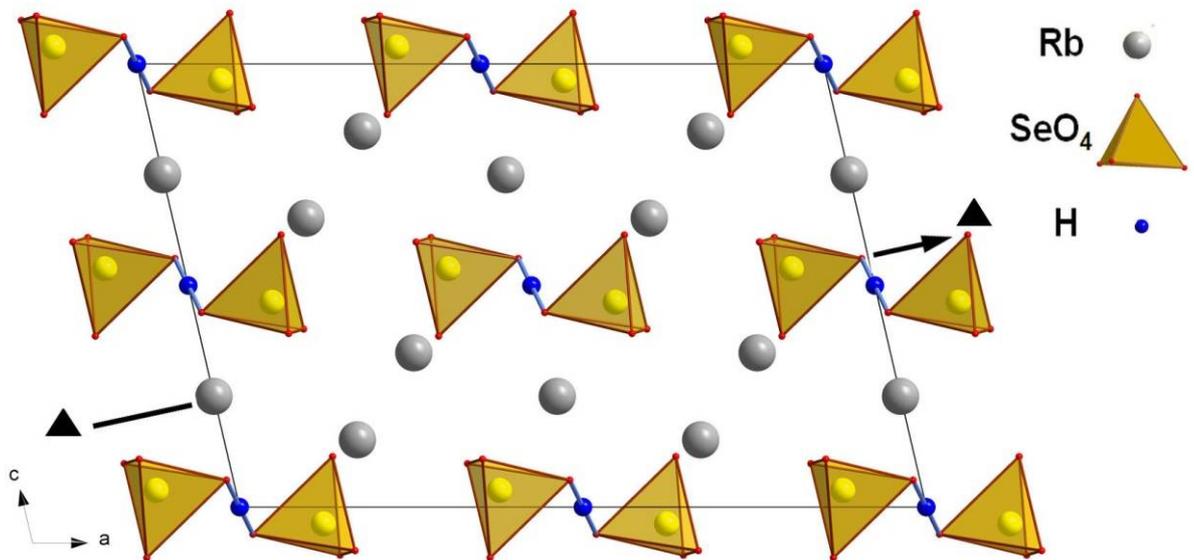
**Таблица 3.1.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Т, К	293	473
Размер образца, мм	Сфера $d = 0.14$	
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2/c$ , 4	Тригональная, $R\bar{3}m$ , 3
$a$ , Å	15.418(3)	6.118(1)
$b$ , Å	6.090(1)	6.118(1)
$c$ , Å	10.475(1)	22.629(7)
$\beta$ , град.	102.91(1)	
$V$ , Å <sup>3</sup>	958.7(5)	733.5(5)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	3.76	3.69
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $_{\alpha}$ , 0.7106	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	24.32	23.84
Дифрактометр	Enraf Nonius CAD-4F	
Тип сканирования	$\theta/2\theta$	
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ , Å <sup>-1</sup>	0.90	0.79
Пределы $h, k, l$	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 9,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9,$ $0 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных/ независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{\text{int}}$	1820 / 1008, 0.025	869 / 182, 0.037
Метод уточнения	МНК по $F$	
Число уточняемых параметров	62	22 * / 20**
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, приближение Захариасена [201])	$0.127(4) \times 10^4$	$0.059(2) \times 10^4$
$R/wR$	0.037/0.029	0.027/0.017
$S$	1.21	2.05
Программы	<i>PROMETHEUS</i> [74] (адаптированная версии [A2])	

\* - уточнение параметров тепловых колебаний в гармоническом приближении

\*\* - уточнение параметров колебаний в ангармоническом приближении

Для уточнения структурной модели  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в качестве исходных были взяты координаты атомов изоструктурного соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [198]. Кривые атомного рассеяния и поправки  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  к ним взяты из [202]. Уточнение координатных и тепловых параметров модели структуры с учетом аномального рассеяния всех неводородных атомов привело к факторам  $R/wR = 0.037/0.029$  [A5]. Достаточно низкие значения факторов расходимости, чистые остаточные синтезы электронной плотности в окрестности вычтенных неводородных атомов, физически значимые структурные параметры - все это свидетельствовало о корректности полученной структурной модели. Заключительные координаты и температурные параметры базисных атомов приведены в приложении С в таблице С1, а основные межатомные расстояния - в таблице С2. На рисунке 3.3 показана проекция структуры кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .



**Рисунок 3.3.** Проекция структуры кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Показаны тетраэдры  $\text{SeO}_4$ , соединенные водородными связями. Указано положение оси третьего порядка в высокотемпературной фазе кристалла

При 293 К кристаллы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  имеют моноклинную симметрию, пр. гр.  $C2/c$  (в ряде публикаций взята установка  $A2/a$ ). В независимой области элементарной ячейки содержатся два атома Rb1 (в частной позиции на оси 2) и Rb2 (в общей позиции) и один тетраэдр  $\text{SeO}_4$ . Атом Rb2 окружен десятью атомами O, образующими неправильный десятивершинник. Расстояния Rb2-O равны  $2.899(4) \div 3.421(5)$  Å (среднее значение 3.115 Å). В координационном окружении атома Rb1 также можно выделить десять ближайших атомов O на расстояниях  $2.836(5) \div 3.292(4)$  Å (среднее значение 3.084 Å), но кроме этих десяти атомов на расстоянии  $4.024(4)$  Å вблизи атома Rb1 расположены еще два атома O (для двенадцати атомов среднее значение 3.241 Å) (таблица C2 приложения C).

Координационный полиэдр атома Se - тетраэдр, образованный четырьмя атомами кислорода, расположенными на расстояниях 1.616(5), 1.621(4), 1.625(4) Å и наибольшем Se-O2 - 1.692(4) Å. Удлинение межатомного расстояния Se-O2 на  $\approx 0.07$  Å приводит к выводу о формировании атомом O2 водородной связи. Среднее значение 1.639 Å для расстояний Se-O в тетраэдрах  $\text{SeO}_4$  совпадает с ранее полученными данными для кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  ( $1.639 \div 1.643$  Å). Водородные связи  $\text{O2} \cdots \text{H} \cdots \text{O2}'$  длиной  $2.514(7)$  Å объединяют группы  $\text{SeO}_4$  попарно.

Эквивалентные по симметрии атомы O2 и O2' сопряжены центром инверсии, совпадающим с центром водородной связи  $\text{O2} \cdots \text{H} \cdots \text{O2}'$ . Сечения разностной электронной плотности, построенные для локализации атома H, показали существенное размытие соответствующего ему пика и, с учетом достаточно большой величины его параметра  $V_{\text{изо}} = 7(4)$  Å<sup>2</sup>, свидетельствуют о двухминимумной потенциальной кривой водородной связи  $\text{O2} \cdots \text{H} \cdots \text{O2}'$ .

Полученные структурные данные подтвердили сделанное ранее предположение об изоструктурности моноклинных фаз кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

Структура кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  депонирована в базе данных ICSD (№ 62280).

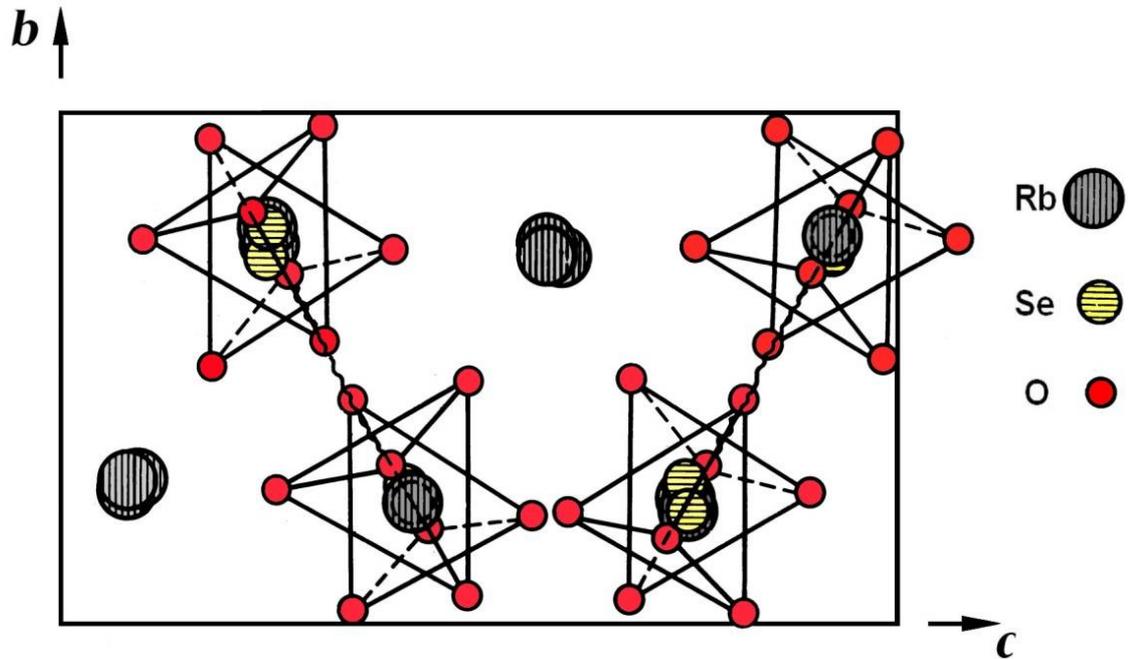
### 3.2.2. Структура высокотемпературной суперпротонной фазы

В высокотемпературной фазе кристаллы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  характеризуются ромбоэдрической симметрией (в гексагональной установке) с элементарной ячейкой при 473 К:  $a = 6.118(1)$ ,  $c = 22.629(7)$  Å (таблица 3.1). Анализ дифракционной картины выявил систематическое погасание отражений, для которых не выполняется условие  $-h+k+l=3n$ , что указывало на дифракционный символ  $\bar{3}mR--$ , которому соответствуют три возможные пространственные группы  $R32$ ,  $R3m$  и  $R\bar{3}m$ . Последующий анализ и уточнение структуры позволили однозначно выбрать среди них группу  $R\bar{3}m$ . Дополнительным аргументом был факт, что структура низкотемпературной фазы также характеризуется centrosymmetric пространственной группой.

Сравнение элементарных ячеек до и после фазового перехода показало, что ось  $b$  низкотемпературной модификации остается осью  $b$  ромбоэдрической фазы в гексагональной установке. Перпендикулярно этой оси можно выделить два идентичных по строению структурных слоя на высотах  $y \approx 0.25$  и  $0.75$ , смещенных относительно друг друга на вектор  $(0; 0.5; 0.5)$ . Анализ трансляций в таком слое позволяет однозначно выбрать период повторяемости равный  $\sim 22$  Å, который соответствует оси  $c$  высокотемпературной фазы (рисунок 3.3). На рисунке 3.4 дана проекция элементарной ячейки низкотемпературной фазы на плоскость, перпендикулярную этой оси. Преобразование координат атомов показывает, что для перехода из группы  $C2/c$  в группу  $R\bar{3}m$  требуются очень небольшие атомные смещения. Несовпадение осей при этом составляет  $\approx 0.2^\circ$ . Связь координатных осей рассматриваемых двух фаз можно записать в виде:

$$\mathbf{a}_R = 1/2\mathbf{b}_C + 1/2\mathbf{c}_C; \mathbf{b}_R = -\mathbf{b}_C; \mathbf{c}_R = 3/2\mathbf{a}_C + 1/2\mathbf{c}_C. \quad (3.1)$$

Аналогичные преобразования координатных осей были предложены для предполагаемых тригональных фаз изоструктурных соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [195],  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [197] и  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [200].



**Рисунок 3.4.** Проекция структуры  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при 293 К на плоскость, перпендикулярную направлению оси  $z$  высокотемпературной фазы

В качестве исходных данных для уточнения структуры высокотемпературной фазы были взяты координаты базисных атомов моноклинной структуры  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при 293 К [A5], пересчитанные в гексагональную установку. Можно отметить методическую особенность процесса уточнения. Несмотря на кажущуюся простоту структурных перестроек и достаточно малые смещения атомов, уточнение структуры методом наименьших квадратов было осложнено наличием локальных минимумов функции расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд, обусловленных псевдопериодичностью расположения атомов Rb1, Rb2 и Se, что приводило при различных начальных параметрах к отличающимся результатам с факторами  $wR \approx 0.2$ . При этом локализация атомов кислорода на разностных синтетах электронной плотности была невозможна. Замена схемы уточнения по  $|F_{hkl}|$  на уточнение по  $F_{hkl}^2$  не дала лучшей сходимости. Обычный путь - уточнение тяжелых атомов и локализация легких атомов на разностных синтетах электронной плотности, не приводил к желаемому результату до тех пор, пока в качестве начального приближения не были заданы координаты тяжелых атомов с

точностью до 0.2 Å не только по абсолютному значению координат  $z$  атомов Rb2 и Se, но и по их взаимному смещению из определяемых псевдосимметрией положений. Отличие варианта с правильной начальной расстановкой тяжелых атомов относительно псевдочастных позиций проявилось не только в снижении  $R$ -фактора, но и в «очищении» разностных синтезов в позициях тяжелых атомов.

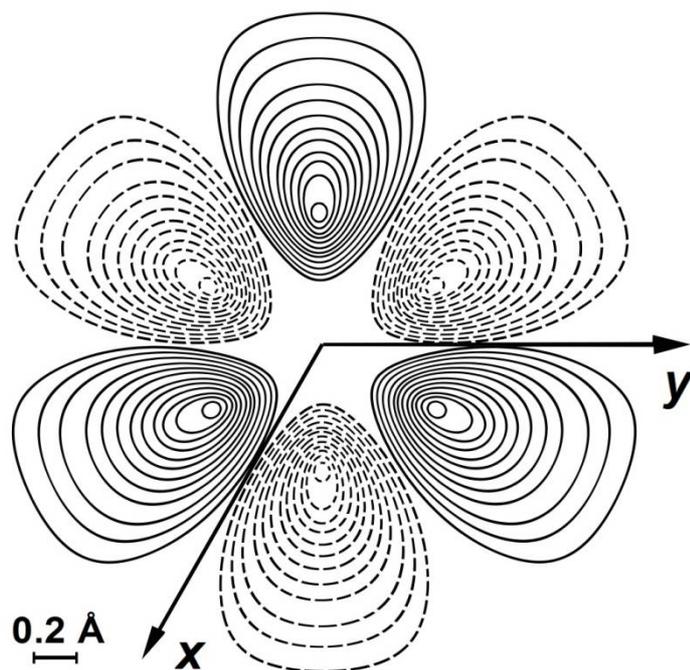
На вычисленных разностных синтезах были надежно локализованы позиции атомов кислорода. На этой стадии проявилось существенное различие в распределении электронной плотности вблизи позиций атомов O1 и O2. Атому O1 соответствовал существенно более компактный пик. Добавление его в структурную модель позволило получить снижение фактора расходимости ( $wR \approx 0.13$ ) при адекватных температурных параметрах ( $B_{\text{изо}} = 5.9(3) \text{ \AA}^2$ ). Позиции атома O1 и связанных с ним эквивалентных по симметрии атомов соответствуют независимым в моноклинной фазе позициям O1, O3, O4, т. е. основание тетраэдра  $\text{SeO}_4$  становится строго перпендикулярным оси 3.

Вблизи позиции атома O2 на разностном синтезе электронной плотности наблюдалось большое диффузное пятно, вытянутое по осям  $x$  и  $y$ . Такое размытие плотности вблизи позиции O2 на оси 3 можно интерпретировать как статическое или динамическое (в процессе тепловых колебаний с нарушением гармонического закона) разупорядочение атома O2. Было выполнено уточнение двух моделей:

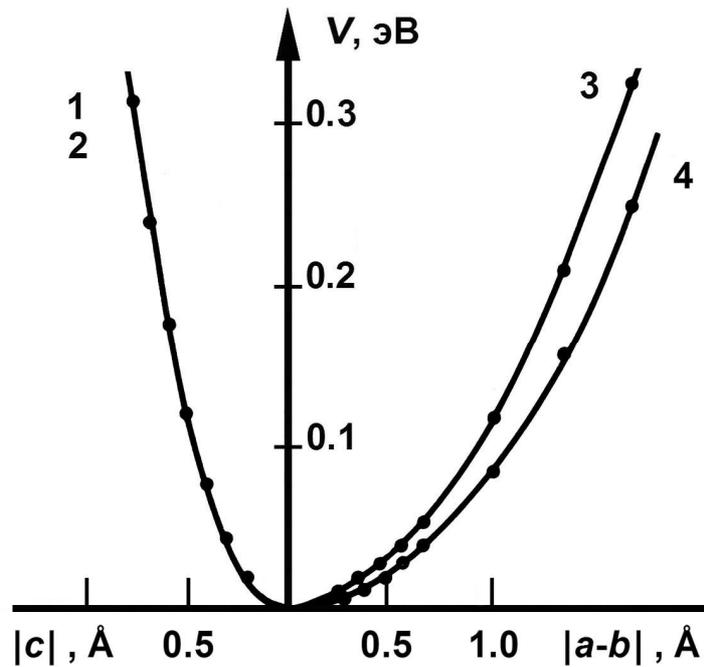
- 1) атом O2 занимает позицию на оси 3 и к числу уточняемых добавлены параметры, учитывающие ангармоническое приближение тепловых колебаний (при уточнении ангармонических коэффициентов использовалось разложение Грама — Шарлье);
- 2) атом O2 занимает статистически разупорядоченную позицию вблизи оси 3.

Следует отметить, что выбор модели уточнения параметров атома O2 не повлиял на параметры остальных неводородных атомов структуры. Полученные результаты уточнения позиционных и тепловых параметров атомов сведены в приложении С в таблице С1, а основные межатомные расстояния в структуре - в таблице С2 [А6].

При выборе позиции на оси третьего порядка (0; 0; 0.3384(3)) атом O2 имеет значительно увеличенные тепловые колебания с существенной анизотропией. При добавлении параметров, учитывающих ангармоническое приближение тепловых колебаний, ненулевыми оказались компоненты тензора третьего ранга  $C^{111} = -C^{222} = 2C^{112} = -2C^{122} = -0.31(7) \cdot 10^{-3}$  (компоненты тензора четвертого ранга равны нулю с точностью  $1 \cdot 10^{-7}$ ). На рисунке 3.5 приведено сечение плоскостью  $xu$  функции плотности вероятности (ФПВ) смещения атома O2 из равновесного положения на оси 3, вычисленное без учета гармонической составляющей тепловых колебаний, т.е. показывающее вклад ангармонических параметров. Три пика ФПВ, связанные осью 3, показывают направления наиболее вероятных смещений атома O2. Существенно более пологий ход кривой потенциала в этих направлениях показан на рисунке 3.6.



**Рисунок 3.5.** Сечение ФПВ смещения атома O2 из равновесного положения, показывающее вклад ангармонических параметров



**Рисунок 3.6.** Распределение потенциала атома O2 (по осям отложены смещения из равновесного положения (0; 0; 0.3384(3)) с учетом гармонического приближения тепловых колебаний (кривые 1, 3) и с учетом ангармонических параметров (кривые 2, 4)

Во 2-й модели кратность позиции O2 увеличивается в 3 раза и, следовательно, во столько же раз падает ее заселенность, т. е. атом O2 занимает позиции статистически с вероятностью 1/3. Оси эллипсоида тепловых колебаний атома O2 становятся разными по величине, но плоскость наибольших колебаний практически перпендикулярна оси 3. Ангармонические параметры тепловых колебаний при этом с высокой точностью равны нулю (уточнение проводилось вплоть до тензора четвертого ранга). В этом случае число уточняемых параметров больше на два по сравнению с моделью динамического разупорядочения.

Для обеих моделей разупорядочения атома O2 в высокотемпературной фазе заключительные  $R$ -факторы одинаковы:  $R/wR = 0.027/0.017$  (таблица 3.1), и на основании только имеющихся структурных данных отдать предпочтение какой-либо одной модели проблематично. С учетом имеющейся информации об увеличенной подвижности атомов в высокотемпературных фазах соединений,

представляющих кристаллическое семейство  $M_mH_n(AsO_4)_{(m+n)/2}$ , например,  $RbHSeO_4$ ,  $NH_4HSeO_4$  (глава 2), предпочтительной является модель динамического разупорядочения атома O2, как соответствующая наблюдаемым физическим процессам в кристалле.

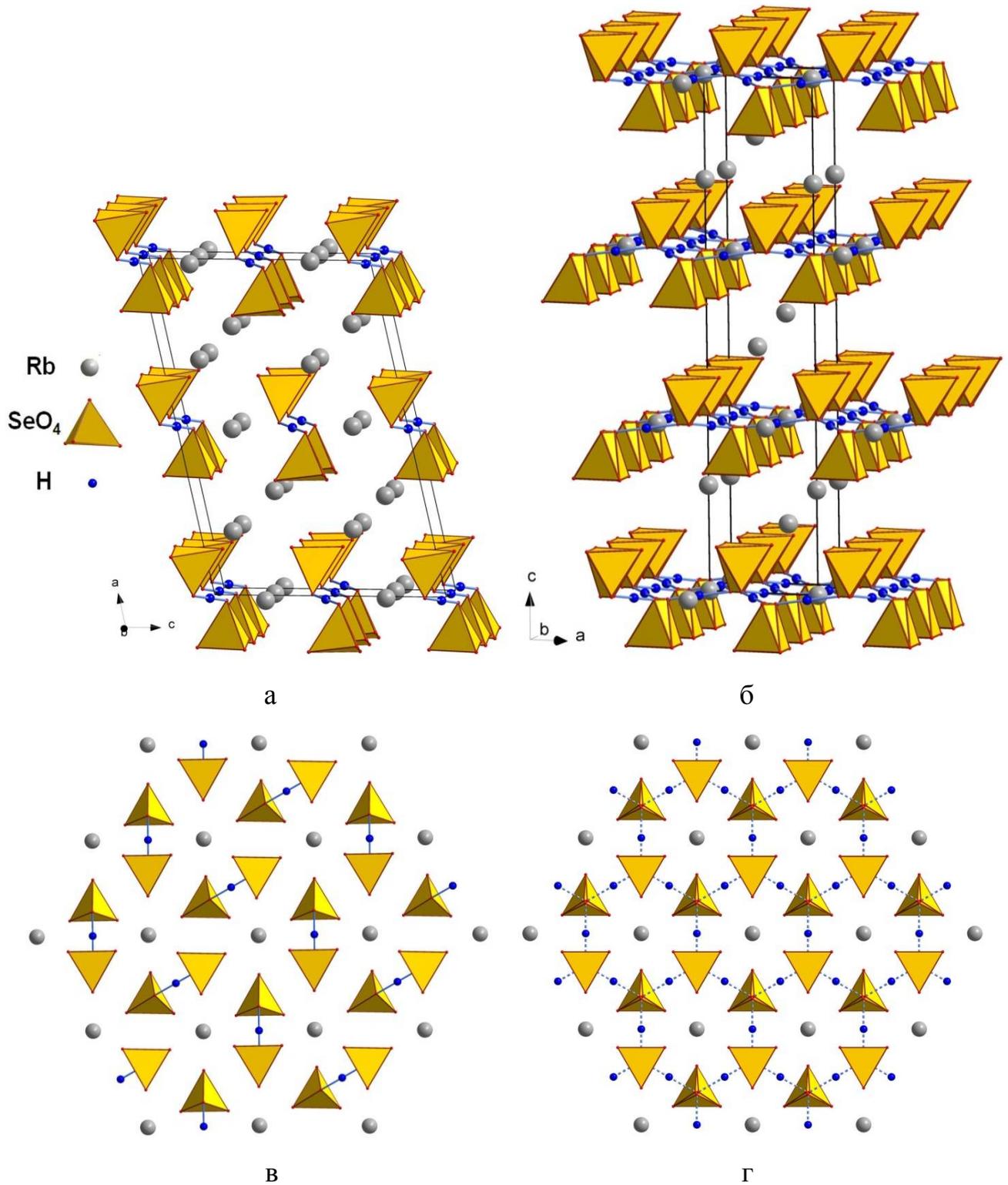
Структура кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  депонирована в базе данных ICSD (№62882, 62883).

### 3.2.3. Структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе

Основные структурные перестройки при фазовом переходе связаны, прежде всего, со смещениями атома O2, поэтому необходимо было детально проанализировать характер его теплового движения.

По экспериментальным данным в низкотемпературной фазе при 293 К было проведено уточнение для атома O2 координат и параметров тепловых колебаний в ангармоническом приближении. Плоскость его наибольших колебаний практически не меняется в обеих фазах, т. е. перпендикулярна направлению оси 3 высокотемпературной фазы. При уточнении компонент тензоров третьего и четвертого ранга значимым оказался единственный параметр  $C^{222}$ , т. е. ФПВ смещения атома O2 из равновесного положения указывает на предпочтительность направления по оси  $y$  - направления предстоящего смещения в процессе фазового перехода.

На рисунке 3.7а,б показана структура кристалла  $Rb_3H(SeO_4)_2$  в низкотемпературной и высокотемпературной суперпротонной фазах. При фазовом переходе в суперпротонную фазу происходит повышение симметрии - появляется ось симметрии 3. На этой оси располагаются позиции атомов Rb1, Rb2, Se и относительно нее позиции трех атомов O1, O3, O4 становятся симметрично-эквивалентными (атом O1 в высокотемпературной фазе).



**Рисунок 3.7.** Структура кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в низкотемпературной (а) и высокотемпературной суперпротонной (б) фазах. Система водородных связей соединяет в низкотемпературной фазе тетраэдры  $\text{SeO}_4$  попарно (в), а в суперпротонной фазе формирует динамически разупорядоченную сетку (г)

Такая симметризация основного структурного мотива коррелирует с тремя наиболее вероятными направлениями смещений атома O2 в процессе тепловых колебаний, тремя максимумами ФПВ в ангармоническом приближении для модели динамического разупорядочения атома O2 (рисунок 3.5). Другая трактовка - образование трех эквивалентных минимумов потенциальной энергии. Изучение двух структурных моделей приводит к практически одинаковым выводам о геометрии структуры: позиции трех потенциальных минимумов по координатам близки к трем максимумам ФПВ. Анализ межатомных расстояний (таблица С2 приложения С) показывает, что геометрия тетраэдра SeO<sub>4</sub> при фазовом переходе меняется незначительно. Принципиальное отличие состоит в следующем: в сегнетоэластической фазе смещение атома O2 в одну из трех возможных позиций приводит к образованию доменной структуры. Двойниковые домены связаны осью 3, а внутри каждого домена смещения атома O2 нарушают ось 3, что сопровождается сдвигами остальных атомов структуры, и, в свою очередь, приводит к образованию строго детерминированной для каждого домена системе водородных связей (O2...O2' 2.514(7) Å) (рисунок 3.7в). При переходе в суперпротонную фазу эти три позиции атома O2 становятся симметрично-эквивалентными (расстояния между такими позициями 0.75(3) Å, длина водородных связей O2...O2' 2.67(2) Å), и усредненная во времени и пространстве структура приобретает ось симметрии 3. Энергии теплового движения атомов оказывается достаточно для таких структурных перестроек - для перемещений атома O2.

В высокотемпературной фазе расстояния от атома Se до трех атомов кислорода в основании тетраэдра становятся равными 1.617(3) Å (при 293 К соответствующие расстояния - 1.616(5), 1.621(4) 1.625(4) Å) (таблица С2 приложения С). Расстояние Se-O2 1.625(9) Å для однопозиционной модели короче расстояния 1.692(4) Å при 293 К. Но фактически это расстояние до плоскости наибольших колебаний атома O2. Расстояние Se-O2 1.692(4) Å при 293 К сравнимо с расстоянием Se-O2 1.682(9) Å из модели со статистическим

разупорядочением атома O2 при 473 К, которое может служить в качестве оценки расстояний при смещении атома в процессе тепловых колебаний.

При симметризации тетраэдра SeO<sub>4</sub> его ребра существенно укорачиваются: три ребра O1-O2 2.609(6) Å (при 293 К - 2.643(5)÷2.679(6) Å), три ребра O1-O1' 2.676(5) Å (при 293 К - 2.688(6)÷2.694(7) Å). Следовательно, температурное расширение кристалла происходит за счет увеличения расстояний между тетраэдрами SeO<sub>4</sub> и атомами Rb: среднее расстояние Rb1-O увеличивается с 3.241 до 3.256 Å; Rb2-O - с 3.115 до 3.128 Å.

В низкотемпературной фазе тетраэдры SeO<sub>4</sub> попарно связаны водородными связями O2...H...O2' (рисунок 3.7в). Атом O2 наиболее удален от Se, и именно этот атом при фазовом переходе занимает разупорядоченную позицию. Переход в высокотемпературную фазу сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов O, участвующих в водородных связях: они начинают смещаться в процессе тепловых колебаний из положений на оси Z в позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи. В результате формируется качественно новая система динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены или, другими словами, постоянно изменяются во времени (рисунок 3.7г).

В высокотемпературной фазе количество симметрично эквивалентных кристаллографических позиций атомов водорода больше числа атомов H, приходящихся на элементарную ячейку - на один протон приходится три позиции с заселенностью  $q_H = 1/3$ . В результате протоны могут совершать перескоки между позициями, и образуются непрерывные транспортные пути с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями как внутри элементарной ячейки кристалла, так и в соседних ячейках. Концентрация подвижных протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ( $N_p \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), что на несколько порядков выше концентрации дефектов в кристаллах, в том числе с системой упорядоченных связей. В результате в фазе с системой динамически

разупорядоченных водородных связей происходит существенное повышение протонной проводимости (рисунок 3.2).

Структурная обусловленность появления высокой протонной проводимости в суперпротониках, впервые установленная при исследовании кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  методом рентгеноструктурного анализа [А6, А11], затем была подтверждена для этого соединения по нейтронографическим [203, 204] и рентгеновским данным [205]. Полученные для монокристаллических образцов нейтронографические данные позволили с высокой точностью локализовать разупорядоченные позиции атомов водорода на водородных связях в высокотемпературной фазе [204]. В работе [206] приведены результаты нейтронографических исследований монокристаллических образцов при повышении температуры, показаны распределение ядерной плотности и карта путей перемещения протонов, обуславливающих высокую протонную проводимость в кристалле  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

### 3.3. Структурные исследования кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

#### 3.3.1. Получение кристаллов и их физические свойства

Формирование динамически разупорядоченной системы водородных связей при суперпротонном фазовом переходе было подтверждено для изоструктурных кристаллам  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  соединений  $M_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ : селенатов К, Cs,  $\text{NH}_4$  и сульфатов  $\text{NH}_4$ , Tl [207-211]. Невыясненными оставались достаточно длительное время причины изменений физических свойств изоструктурных кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

Для кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  в 1960 г. были определены симметрия и параметры элементарной ячейки [212]; в 1990 г. была определена атомная структура при комнатной температуре: пр. гр.  $A2/a$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.777(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.674(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.667(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.97(2)^\circ$  [213] (установка с пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 14.667(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.674(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.777(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.97(2)^\circ$ ). С этого времени шло обсуждение природы аномалий и возможных фазовых переходов в этом

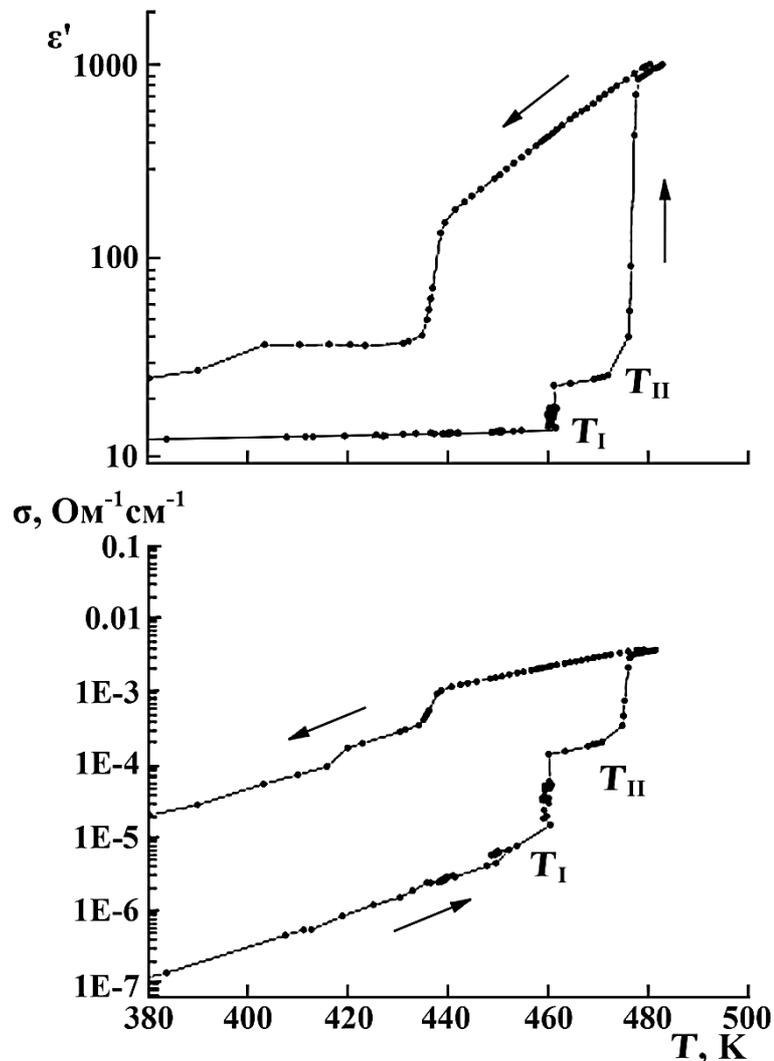
соединении. Проведенные исследования свойств кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  при повышении температуры, в том числе методами дифференциальной сканирующей калориметрии, показали наличие аномалий диэлектрических параметров, тепловых аномалий, изменение доменной структуры и спектров ЯМР, но однозначных доказательств соответствия обнаруженных аномалий структурному фазовому переходу не было [например, 214 - 217]. Регистрируемое повышение проводимости объяснялось наличием дефектов и дегидратацией [215] и констатировалось отсутствие высокотемпературной тригональной фазы [214, 217] в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  как исключительное свойство этих представителей семейства  $M_3H(AO_4)_2$ .

Учитывая изоструктурность фаз при комнатной температуре кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $Rb_3H(SeO_4)_2$ , можно было предположить возможность фазового перехода из моноклинной в тригональную фазу:  $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ . Вывод о возможной высокотемпературной тригональной фазе также можно было сделать по данным о двойниковании кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  [212]. Для выяснения причины наблюдаемых изменений физических свойств кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  были необходимы структурные исследования.

Монокристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  для структурных исследований были выращены В.В. Долбининой (ИК РАН). Для получения кристаллов водорастворимых соединений, как правило, используют метод медленного спонтанного испарения насыщенного раствора при комнатной температуре. Такой метод имеет ряд существенных недостатков: маленький размер кристаллитов, захват маточного раствора, дефекты кристаллов, неоднородность из-за отсутствия контроля испарения раствора, естественных колебаний влажности воздуха. Для получения монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  был использован другой метод: кристаллизация медленным снижением температуры насыщенного раствора  $K_2SO_4:H_2SO_4:H_2O = 0.125:0.137:3.956$  в молярных соотношениях [A12], что дает возможность получать чистые и крупные монокристаллы. В процессе выращивания кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  наблюдалась существенная анизотропия

скоростей роста: скорость роста граней (100) существенно больше, чем граней (001), что отражает симметрию кристаллической решетки данного материала.

Исследования диэлектрических свойств кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  были выполнены в интервале температур 290–500 К А.И. Барановым, В.В. Гребеневым (ИК РАН) [218, А12]. Исследования проводили на монокристаллических образцах, представлявших собой плоскопараллельные пластинки, на торцы которых в качестве электродов наносилась паста типа “Degussa”. Измерения диэлектрических параметров проводили с помощью моста переменного тока Е7-12 на частоте 1 МГц. Полученные температурные зависимости показаны на рисунке 3.8.



**Рисунок 3.8.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и проводимости  $\sigma$  монокристалла  $K_3H(SO_4)_2$  в режиме нагревание-охлаждение (стрелками показано направление изменения температуры)

Аномалии диэлектрической проницаемости и проводимости были зарегистрированы при температурах  $T_I$  и  $T_{II}$ . Для исключения влияния кинетических факторов измерения были проведены в режиме стабилизации температуры (температура стабилизируется до достижения постоянных значений измеряемой величины). Именно при таком режиме нагрева была обнаружена аномалия при  $T_I = 463$  К.

По сравнению с другими изоструктурными кристаллами образцы  $K_3H(SO_4)_2$  обладают аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы. Вследствие именно такой кинетики фазовый переход невозможно было обнаружить динамическими методами исследования, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия и импедансная спектроскопия при постоянном нагревании. Чтобы обнаружить переход и правильно определить его температуру, измерения необходимо было проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре.

Исследования оптических свойств образцов были проведены на установке, реализованной на базе поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111, позволяющей проводить эксперименты в диапазоне температур до 520 К и получать микрофотографии в поляризованном свете с увеличением в 40 раз. Заданная температура поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . В качестве датчика температуры образца использовалась калиброванная Pt/Pt-Rh дифференциальная термопара. Один из ее спаев находится в тепловом контакте с образцом, другой (нулевой) спай термопары расположен в сосуде Дюара с измельченным тающим льдом, обеспечивающими абсолютную температуру этого спаја равной  $0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Образцы для исследований были приготовлены в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин. Исследования монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  при повышении температуры показали, что движение фазового фронта начинается от границ образца, и растущая высокотемпературная фаза является оптически изотропной.

### 3.3.2. Структурные данные для монокристаллических образцов

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  были проведены в интервале температур от 293 до 473 К на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, оснащенном температурной приставкой Cryojet фирмы Oxford Instruments, и на дифрактометре Bruker с точечным детектором.

Проведенные исследования ряда монокристаллических образцов при повышении температуры показали наличие структурного фазового перехода с изменением симметрии из моноклинной в тригональную при температуре  $\approx 457$  К. Область существования высокотемпературной тригональной фазы достаточно узкая. При этом наличие такой особенности кристаллов, как замедленная кинетика формирования суперпротонной фазы, дополнительно усложняла сбор данных. В ходе экспериментальной работы было отмечено, что регистрируемая температура фазового перехода может отличаться на несколько градусов для разных образцов в зависимости от их размера и предварительной подготовки.

В таблице 3.2 приведены параметры элементарной ячейки, полученные для одного из кристаллических образцов, при повышении температуры от 293 до 457 К. Число дифракционных отражений, которые были использованы для определения этих параметров, для моноклинной фазы составило 93.8% - 97.3%, для тригональной фазы – 91.2% от всех зарегистрированных двумерным детектором отражений.

При повышении температуры наблюдается уменьшение количества регистрируемых отражений и снижение их интенсивности. Выше температуры 473 К количество отражений и их уширение не позволили определить параметры ячейки кристалла.

**Таблица 3.2.** Параметры элементарной ячейки кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  в интервале температур от 293 К до 457 К и число отражений измеренных -  $N_1$ , индицируемых -  $N_2$  и используемых для получения параметров -  $N_3$  (%)

$T, K$	$N_1$	$N_2$	$N_3, \%$	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
293	470	339	93.8	$C2/c$	14.679(6)	5.683(3)	9.783(3)	90	102.96(3)	90	796.8(5)
426	261	199	95.2	$C2/c$	14.771(8)	5.719(3)	9.822(5)	90	102.81(5)	90	809.1(6)
429	261	197	96.6	$C2/c$	14.792(8)	5.716(3)	9.828(5)	90	102.88(5)	90	810.1(6)
431	247	182	94.8	$C2/c$	14.781(8)	5.720(3)	9.829(5)	90	102.82(6)	90	810.4(7)
434	256	185	95.8	$C2/c$	14.795(9)	5.715(5)	9.836(6)	90	102.89(6)	90	810.7(8)
436	250	179	97.3	$C2/c$	14.795(7)	5.712(4)	9.834(5)	90	102.89(5)	90	810.1(7)
439	251	169	95.5	$C2/c$	14.782(7)	5.716(4)	9.836(5)	90	102.88(5)	90	810.2(7)
442	251	155	96.8	$C2/c$	14.781(8)	5.717(4)	9.835(5)	90	102.86(5)	90	810.3(8)
446	212	140	93.9	$C2/c$	14.743(9)	5.723(4)	9.844(6)	90	102.70(7)	90	810.2(8)
457	177	104	91.2	$R\bar{3}m$	5.723(4)	5.723(4)	21.512(11)	90	90	120.0(1)	610.1(8)

В таблице 3.3 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ . Для исследований был подготовлен монокристаллический образец сферической формы. Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом кинематического, поляризационного факторов и поглощения рентгеновского излучения в образце. Вычисления выполнялись по кристаллографическому комплексу программ *JANA2000* [219]. Уточнение структурных параметров кристаллов проведено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте.

Для уточнения модели структуры  $K_3H(SO_4)_2$  при 293 К в качестве исходных данных были взяты координаты базисных атомов из [213]. Локализация атомов водорода по разностным синтезам электронной плотности позволила снизить фактор расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд с  $R/wR = 0.019/0.017$  до  $R/R_w = 0.016/0.014$  по данным, полученным на дифрактометре Bruker (эксперимент 1), и до  $0.023/0.021$  по данным, полученным на дифрактометре Xcalibur S (эксперимент 2).

**Таблица 3.3.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры  $K_3H(SO_4)_2$

Эксперимент	1	2	3
T, K	293	293	458
Размер образца, мм	сфера $d = 0.28$		
Пр. гр., $Z$	$C2/c, 4$		$R\bar{3}m, 3$
$a, \text{Å}$	14.698(1)	14.685(3)	5.726(3)
$b, \text{Å}$	5.683(1)	5.676(1)	5.726(3)
$c, \text{Å}$	9.783(1)	9.772(1)	21.511(4)
$\alpha$ , град.	90	90	90
$\beta$ , град.	103.01(1)	103.02(1)	90
$\gamma$ , град.	90	90	120
$V, \text{Å}^3$	796.2(2)	793.5(4)	611.6(6)
$D_x, \text{г/см}^3$	2.5888	2.5976	2.528
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$MoK_\alpha, \lambda=0.7106$		
$\mu, \text{см}^{-1}$	22.6		
Дифрактометр	Bruker	Xcalibur S	Xcalibur S
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	$\omega$	$\omega$
Учет поглощения; $T_{\min}, T_{\max}$	0.627/0.631	0.626/0.644	0.654/0.662
$\theta_{\max}$ , град	29.98	59.98	34.56
Области $h, k, l$	$-20 < h < 20,$ $-7 < k < 7,$ $-13 < l < 13$	$-30 < h < 34,$ $-13 < k < 13,$ $23 < l < 23$	$-9 < h < 6,$ $-7 < k < 9,$ $-28 < l < 30$
Число отражений: измеренных / независимых с $I > 3\sigma(I), R_{\text{int}}$	5202 / 2556, 0.012	18074 / 2230, 0.029	19700 / 296, 0.023
Метод уточнения	МНК по $F$		
Весовая схема	$w=1/\sigma^2(F)$		
Число уточняемых параметров	44	44	22
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, тип 1 [85])	$0.0064(2) \times 10^4$	$0.0072(2) \times 10^4$	$0.011(2) \times 10^4$
$R/wR$	0.016/0.014	0.023/0.021	0.033/0.034
$S$	1.18	1.14	1.16
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-0.14/0.12	-0.17/0.20	-0.28/0.15
Программы	JANA2000 [219]; DIAMOND, Version 3 [34]		

В приложении С в таблицах С3 и С4 приведены координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры  $K_3H(SO_4)_2$ , а в таблице С5 - основные межатомные расстояния. Данные, полученные при 293 К на дифрактометре Bruker (эксперимент 1) и на дифрактометре Xcalibur S (эксперимент 2), совпадают в пределах стандартных отклонений и подтверждают моноклинную группу симметрии  $C2/c$  и изоструктурность кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  [A13] и  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [A5].

По полученным рентгеноструктурным данным при 458 К (эксперимент 3, таблица 3.3) установлено, что высокотемпературная фаза  $K_3H(SO_4)_2$  имеет тригональную симметрию  $R\bar{3}m$  [A12] и является изоструктурной высокотемпературной фазе  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [A6] (рисунок 3.7). Заключительные факторы расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд при уточнении структуры высокотемпературной фазы составили  $R/wR = 0.033/0.034$ .

Структура низкотемпературной и высокотемпературной фаз кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  депонирована в базе данных ICSD (№174401 и №174402).

В независимой области элементарной ячейки высокотемпературной тригональной фазы содержатся два симметрично неэквивалентных атома К в позициях (0;0;0) и (0;0;z), один атом S в позиции (0;0;z) и два неэквивалентных атома кислорода О. Позиции трех атомов кислорода (O1, O3, O4) при переходе в высокотемпературную фазу становятся симметрично эквивалентными, а три связи S-O становятся равными. Атом O2, участвующий в водородной связи и имеющий наибольшее расстояние S-O (1.538 Å при 293 К) при фазовом переходе, оставаясь наиболее удаленным от атома S (1.528(3) Å при 458 К), занимает динамически разупорядоченную позицию, т.е. временно смещается в позиции, между которым устанавливаются водородные связи O2...H...O2' равные 2.648(5) Å (для оценки расстояний использована модель статического разупорядочения атома O2).

Можно отметить закономерное уменьшение величин межатомных расстояний в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  в сравнении с соединением  $Rb_3H(SeO_4)_2$ . Средние расстояния в координационных полиэдрах атомов К и в тетраэдрах  $SO_4$  в

кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  меньше на  $\sim 0.15-0.19 \text{ \AA}$  в сравнении соответственно с полиэдрами Rb или тетраэдрами  $SeO_4$  в  $Rb_3H(SeO_4)_2$  (таблица 3.4). Разница длин водородных связей в кристаллах при близких температурах всего  $\sim 0.02 \text{ \AA}$ . При повышении температуры средние значения расстояний в тетраэдрах  $SeO_4/SO_4$  изменяются незначительно. Анализ расстояний в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  подтвердил вывод, сделанный для кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$ , что при повышении температуры происходит расширение за счет увеличения расстояний между тетраэдрами  $SeO_4/SO_4$  и атомами Rb/K. Наибольшее увеличение расстояний при повышении температуры наблюдается у водородных связей – на  $0.15-0.16 \text{ \AA}$ , свидетельствуя об их ослаблении.

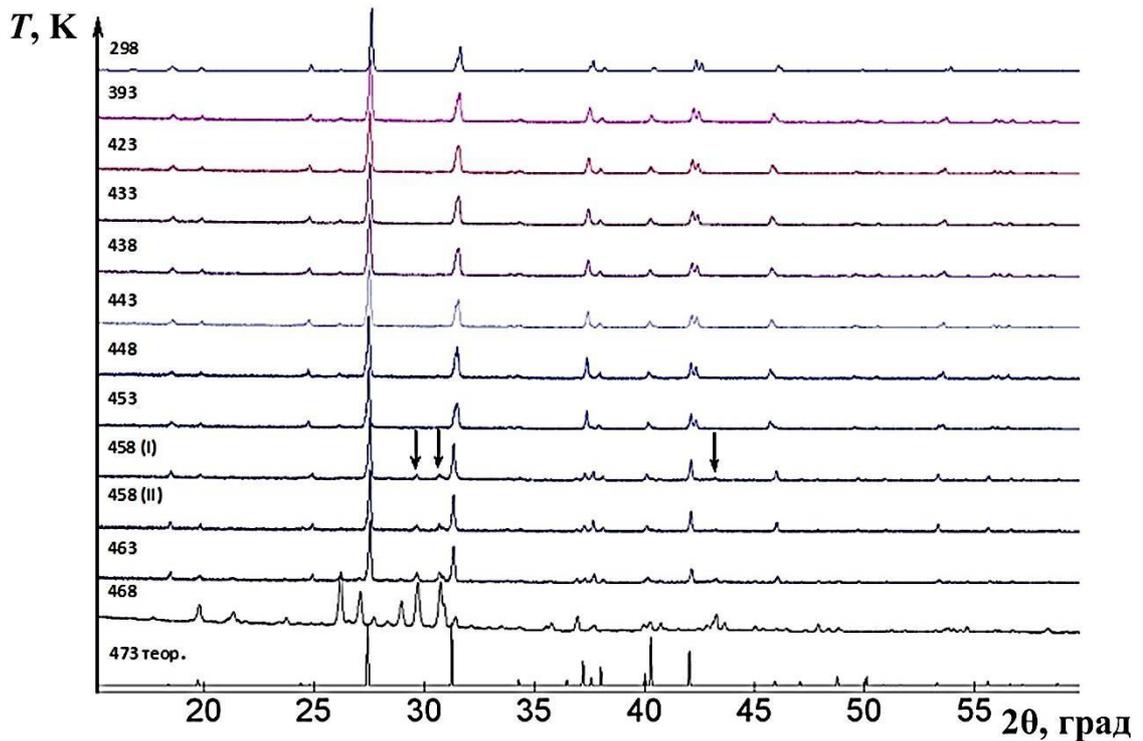
**Таблица 3.4.** Сравнение в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  и  $Rb_3H(SeO_4)_2$  средних значений межатомных расстояний ( $\text{\AA}$ ) в координационных полиэдрах атомов Rb/K, тетраэдрах  $SeO_4/SO_4$ , а также длин водородных связей O2-O2'

	$Rb_3H(SeO_4)_2$			$K_3H(SO_4)_2$		
	293 К	473 К	$d_{473K}-d_{293K}$	293 К	458 К	$d_{458K}-d_{293K}$
Rb1/K1-O	3.241	3.262	0.021	3.048	3.076	0.028
$d_{K_3H(SO_4)_2}-$ $d_{Rb_3H(SeO_4)_2}$				-0.193	-0.186	
Rb2/K2-O	3.115	3.131	0.016	2.949	2.973	0.024
$d_{K_3H(SO_4)_2}-$ $d_{Rb_3H(SeO_4)_2}$				-0.166	-0.158	
Se/S-O	1.639	1.633	-0.006	1.481	1.485	0.004
$d_{K_3H(SO_4)_2}-$ $d_{Rb_3H(SeO_4)_2}$				-0.158	-0.148	
O2-O2'	2.514(7)	2.67(2)	<u>0.16</u>	2.498(1)	2.648(5)	<u>0.15</u>
$d_{K_3H(SO_4)_2}-$ $d_{Rb_3H(SeO_4)_2}$				-0.016	-0.022	

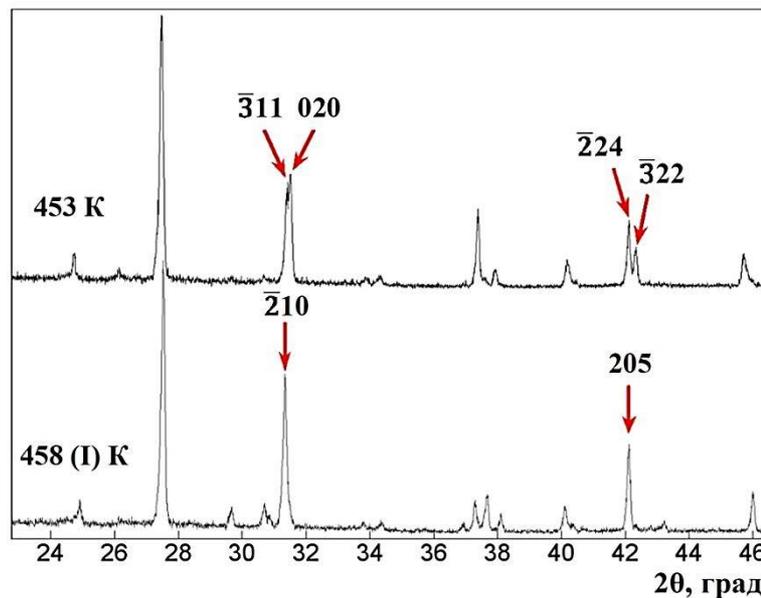
### 3.3.3. Дифракционные исследования поликристаллических образцов

С целью выявления температурных изменений и образования новых фаз проведены исследования поликристаллических образцов  $K_3H(SO_4)_2$  при температурах от 298 до 468 К на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с высокотемпературной приставкой (излучение  $CuK_{\alpha}$ , сканирование  $\theta$ - $2\theta$ ,  $\theta_{max} = 30^\circ$ , люминесцентный детектор). Для обработки рентгенограмм и получения рентгенографических характеристик использовались программы PROFAN, TREOR-90 [220] и пакет программ STOE WinXPOW. Для фазового анализа использовалась база данных JCPDS-ICDD. Уточнение структурных параметров проведено методом Ритвельда [221] с использованием комплекса программ JANA2000 [219].

Сопоставление экспериментальных профилей рентгенограмм с вычисленными по полученным данным монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  выявило ряд особенностей поведения образцов при повышении температуры (рисунок 3.9). Анализ расположения отражений на рентгенограммах, полученных в интервале температур до 453 К, в сравнении с данными при комнатной температуре показал фазовую чистоту поликристаллического образца и свидетельствовал о стабильности низкотемпературной фазы  $K_3H(SO_4)_2$  (пр. гр.  $C2/c$ ) с учетом обычно наблюдаемого теплового расширения кристаллической решетки (таблица С6 приложения С). При сравнении данных при 458 К и 453 К (рисунки 3.10) четко выявилась тенденция к слиянию близко расположенных пиков, свидетельствующая о повышении симметрии элементарной ячейки до тригональной. Однако полученные экспериментальные данные для поликристаллических образцов при повышенных температурах не позволили провести уточнение структуры высокотемпературной фазы  $K_3H(SO_4)_2$ .



**Рисунок 3.9.** Рентгенограммы образца  $K_3H(SO_4)_2$  в интервале температур 298-468 К. Для сравнения добавлена теоретическая рентгенограмма при 473 К. Стрелками отмечены пики фазы  $K_2SO_4$

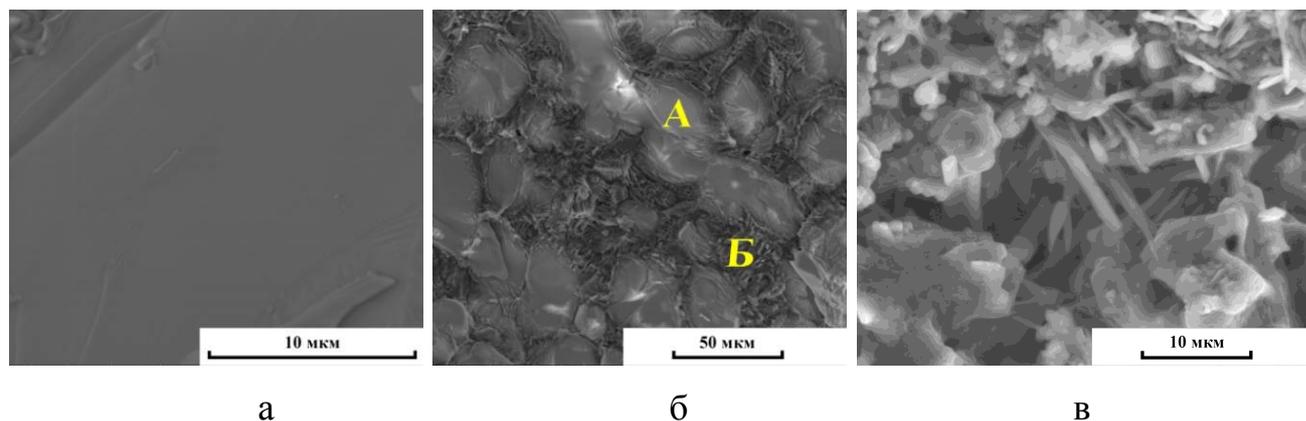


**Рисунок 3.10.** Фрагменты рентгенограмм образца  $K_3H(SO_4)_2$  при 453 и 458 К. Указаны индексы отражений при описании профиля для моноклинной (453 К) и тригональной (458 К) элементарных ячеек

Анализ рентгенограмм при температуре 458 К (I), повторной съемке при 458 К (II) и 463 К позволил установить образование новой фазы (рисунок 3.9). По данным рентгенофазового анализа на рентгенограммах наряду с моноклинной фазой  $K_3H(SO_4)_2$  появился набор отражений, характерный для сульфата калия  $K_2SO_4$  (пр. гр. *Pmcn*). В поликристаллическом образце уменьшение числа отражений фазы  $K_3H(SO_4)_2$  при 458 К (вероятный фазовый переход) коррелирует с температурой начала образования фазы  $K_2SO_4$ . Количественный рентгенофазовый анализ с использованием позиционных параметров атомов монокристалла  $K_3H(SO_4)_2$  показал при температурах 458 К (I), 458 К (II) и 463 К приблизительное соотношение фаз  $K_3H(SO_4)_2$  и  $K_2SO_4$  как 89 : 11, 87 : 13, 77 : 23 соответственно. Анализ рентгенограммы, полученной при 468 К, выявил интенсивный рост пиков фазы  $K_2SO_4$ , а также наличие отражений неисследованной ранее фазы или смеси новых фаз. Следует отметить отсутствие дифракционных отражений, соответствующих соединению  $KHSO_4$ , которое, как предполагалось по литературным данным [218], может образовываться в процессе твердофазных реакций в образцах  $K_3H(SO_4)_2$ .

### 3.3.4. Электронномикроскопические данные о твердофазных реакциях

Исследования образцов методом растровой электронной микроскопии проведены в растровом электронно-ионном микроскопе Quanta 3D (FEI, США), оборудованном приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDXS (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США), при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ, в режиме низкого вакуума (6.95 Па). Изображения получены от сколов кристаллов без дополнительной подготовки поверхности. Спектры снимались от образцов при сохранении электронной пробы в точке и для сравнения от однородных областей размером  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ . Для расчета элементного состава использована программа расчета EDAX без поправок для стандартов. Атомные соотношения для фаз поликристаллических образцов определялись исходя из сравнения с данными для монокристаллического образца  $K_3H(SO_4)_2$ .



**Рисунок 3.11.** Изображения трех образцов (а, б, в), полученные методом растровой электронной микроскопии

Изображение исходного образца приведено на рисунке 3.11а. Контраст скола образца выглядит достаточно однородным. Изучение химического состава показало, что соотношение К:S:O составляет 26:17:57 атомных % (ат. %). Это соотношение показало необходимость учета поправки на содержание кислорода.

На рисунке 3.11б представлено изображение образца, который был нагрет до температуры 483 К, выдержан при этой температуре 1.5 часа и затем охлажден до комнатной температуры. Морфологически образец состоит из областей двух типов: области А – частицы округлой и вытянутой формы размерами 20-50 мкм с однородным контрастом, подобным контрасту от исходного образца; области Б - с более сложным контрастом, по-видимому, поликристаллическим. Микроанализ, проведенный в области А показал, что соотношение К:S:O - 30:17:63 ат%, что близко к 2:1:4, а для области Б – 24:20:67 ат%, что близко к соотношению 2:2:7. Можно предположить, что при нагреве происходит распад соединения  $K_3H(SO_4)_2$  и образование соединений  $K_2SO_4$  и  $K_2S_2O_7$ , что согласуется с данными порошковой дифракции.

На рисунке 3.11в показан образец, который был нагрет до температуры 488 К, выдержан в течении 12 часов и затем охлажден. На фотографии хорошо видно, что происходит полная перестройка его микроструктуры. Образец состоит из пластинчатых частиц. Микроанализ, проведенный для таких частиц, позволил

определить, что соотношение К:S:O составляет 20:21:70 ат%, что очень близко к соотношению 2:2:7 и указывает на состав  $K_2S_2O_7$ .

Выполненные исследования показали, что продолжение нагрева суперпротонной фазы приводит к началу твердофазных реакций в образцах (при сохранении кристаллического состояния). В образцах при повышении температуры установлено формирование фазы  $K_2SO_4$ , а в образцах нагретых и затем охлажденных - наличие также фазы  $K_2S_2O_7$ , которые образуются в результате реакции:



Образование многофазного состояния подтверждается данными рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и микроанализа.

### **3.4. Влияние катионного замещения на структурные фазовые переходы в кристаллах $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$**

#### **3.4.1. Получение и свойства монокристаллов**

Замедленная кинетика формирования суперпротонной фазы в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  приводит к затруднениям регистрации перехода даже после опубликования результатов исследований в работе [A12]. В [222] в результате исследований рамановского рассеяния в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  и дейтерированном аналоге  $K_3D(SO_4)_2$  была обнаружена только аномалия при температурах  $\approx 480$  и  $471$  К соответственно. При исследовании ЭПР спектров кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ , хотя особое внимание и было уделено окрестностям температур  $T_I = 463$  К и  $T_{II} = 480$  К, при нагреве со скоростью  $50$  К/мин были зарегистрированы необратимые изменения спектров и образование многофазного состояния [223].

Обнаружение в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  замедленной кинетики формирования суперпротонной фазы привело к вопросу о возможности влияния замещения на процессы структурных перестроек. Для изучения этой проблемы были выращены

кристаллы  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$  с замещением калия на аммоний. При сходстве структуры кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  обладают принципиально различной кинетикой. Кристаллы  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [198, 209, 224] несмотря на то, что являются изоструктурными  $K_3H(SO_4)_2$  и в высокотемпературной фазе с высокой проводимостью ( $T \geq 413$  К) имеют близкие структурные параметры, обладают типичной для суперпротонных переходов кинетикой без каких-либо особенностей.

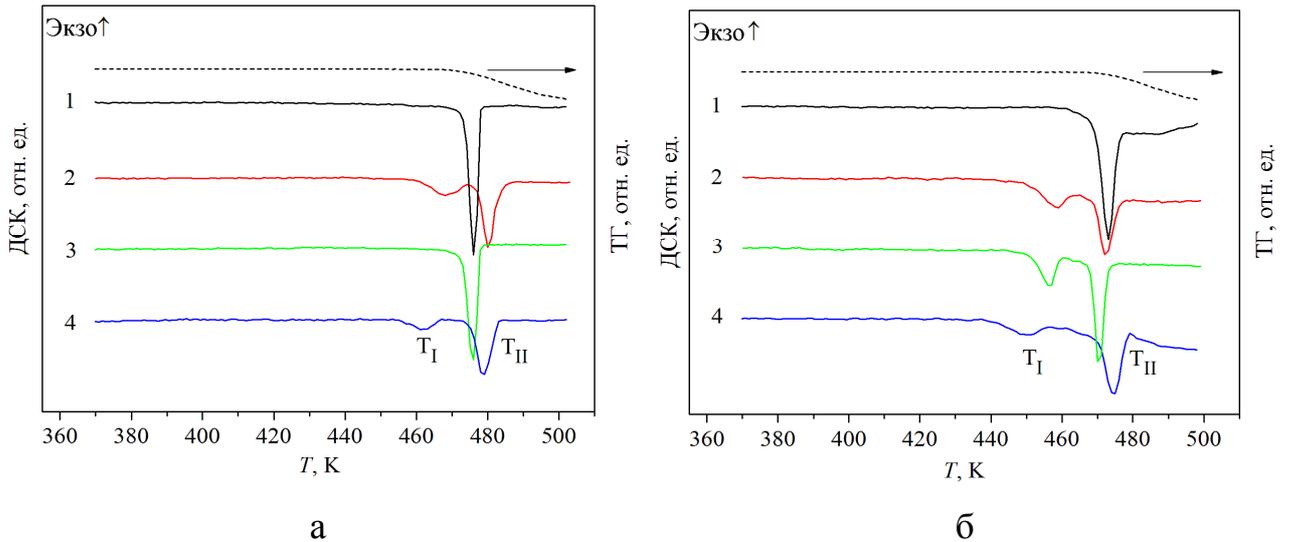
Кристаллы  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$  были впервые получены В.В. Долбининой (ИК РАН) при изучении водно-солевой системы  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ . Выращивание кристаллов проводилось методом управляемого снижения растворимости в два этапа: на первом этапе выращивали кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ , а на втором этапе полученные образцы  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  использовали для приготовления растворов с различным содержанием калия и аммония. Из растворов при варьировании соотношения  $K : NH_4$  при температурах  $30 - 40^\circ C$  были выращены крупные, оптически чистые монокристаллы. Предварительные исследования химического состава выращенных монокристаллов были проведены с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D FIB с ионной пушкой (FEI, США), оборудованного приставкой EDXS для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США), с использованием программы EDAX [A14]. Концентрация азота в монокристаллах, выращенных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1 ; 8:2 ; 7:3$ , составила  $\approx 1-3$  ат.%. В образце, выращенном из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 8:2$ , было обнаружено наименьшее количество азота, практически на уровне погрешности измерения 1 ат.%. Химическая формула  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$  для монокристаллов, выращенных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1 - 7:3$ , была установлена по результатам структурного анализа [A15, A16].

Для выявления влияния катионного замещения на поведение полученных кристаллов при повышении температуры были исследованы их тепловые, диэлектрические и оптические свойства. Для измерений монокристаллические

образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных пластинок, а поликристаллические образцы готовили из монокристаллов, перетирая их в агатовой ступке и прессуя в плоские таблетки. Измерения тепловых свойств кристаллов методами термического анализа (ТА), в частности, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравитационного анализа (ТГА), проведены на комбинированном ТГ-ДСК анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Измерения проводимости монокристаллов проведены на установке Novoterm-НТ 1200 с измерителем импеданса Alpha-A+ZG4 (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия). Для диэлектрических исследований поликристаллических образцов была использована установка Novocontrol BDS Concept.

Для изучения поведения монокристаллов при повышении температуры были также проведены наблюдения с использованием поляризационной микроскопии. При исследовании оптических свойств использовалась станция Linkam LTS420, позволяющая проводить нагрев образцов в автоматическом режиме с различными скоростями. Нагревательная ячейка станции крепилась непосредственно на градуированный вращающийся предметный столик поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111, позволяющего получать микрофотографии образцов с увеличением  $70^{\times}$ .

На рисунке 3.12 показаны результаты измерений тепловых свойств моно- и поликристаллических образцов  $(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , а также кристалла  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  для сравнения. Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 500 К при скорости изменения температуры 1 К/мин. На температурных зависимостях сигналов ДСК для монокристаллов, выращенных из растворов с соотношениями  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 9:1$  (образец 2) и  $7:3$  (образец 4), наблюдаются две эндотермические тепловые аномалии при  $T_1$  или  $T_{II}$  с близкими величинами тепловых эффектов (рисунке 3.12а). Температура  $T_1$  соответствует фазовому переходу, и с увеличением концентрации азота в кристаллах можно отметить ее снижение. Анализ ТГ показывает, что для всех монокристаллов изменения при  $T_{II}$  сопровождаются потерей массы и соответствуют дегидратации/разложению.



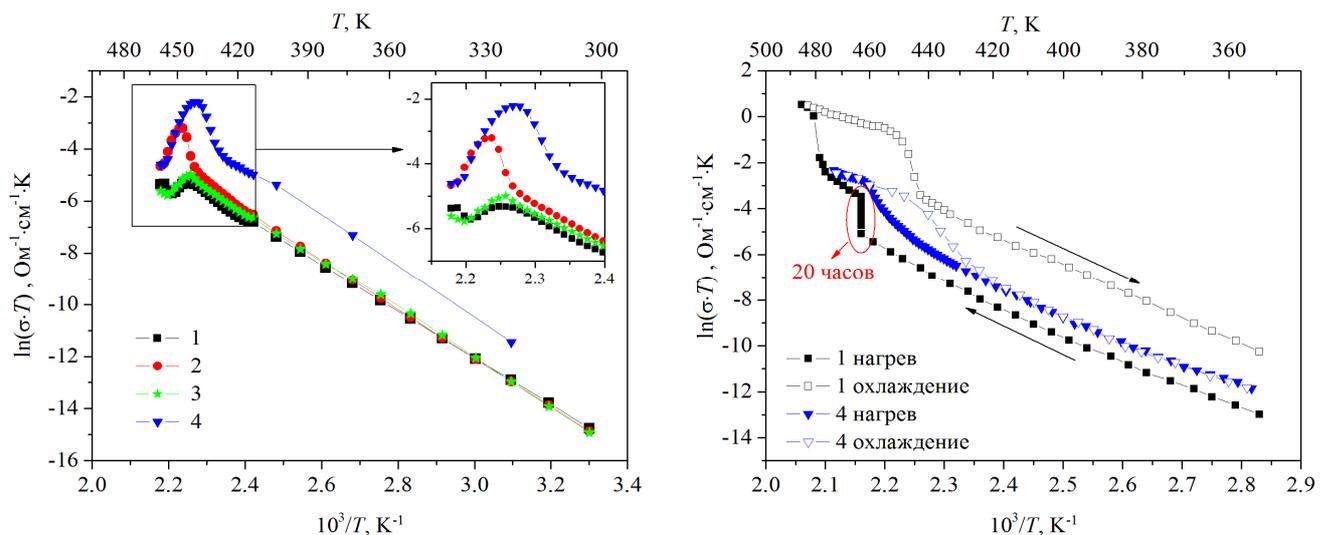
**Рисунок 3.12.** Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (2);  $8:2$  (3);  $7:3$  (4)

Для монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  (образец 1) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , выращенного из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 8:2$  (образец 3), аномалия наблюдается только при  $T_{II} = 473$  К (рисунке 3.12а). Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  обладают аномально медленной кинетикой, вследствие чего фазовый переход невозможно обнаружить динамическими методами исследований, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия при постоянном нагреве. Исследования химического состава кристалла  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученного из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 8:2$  (образец 3), показали меньшее количество азота, чем в кристаллах, полученных из растворов  $K : NH_4 \approx 9:1$  (2) и  $7:3$  (4). Образец 3 более близок по составу к кристаллу  $K_3H(SO_4)_2$ , чем образцы 2 и 4, и при исследовании тепловых свойств у него не был зарегистрирован фазовый переход так же, как и в кристалле  $K_3H(SO_4)_2$ .

Результаты исследований поликристаллических образцов приведены на рисунке 3.12б. Для всех образцов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  наблюдаются две тепловые аномалии: при температуре  $T_I$ , соответствующей фазовому переходу, и при  $T_{II}$ , соответствующей дегидратации/разложению. На поликристаллических образцах 3

фазовый переход был зарегистрирован при  $T_1 = 451$  К. Для образца  $K_3H(SO_4)_2$ , даже поликристаллического, фазовый переход не регистрируется. Замещение калия на аммоний приводит к увеличению скорости фазового перехода по сравнению с кристаллами  $K_3H(SO_4)_2$ , но она оказалась недостаточной для обнаружения перехода на монокристаллических образцах 3. Для остальных кристаллов (образцы 2 и 4) замещение в катионной подрешетке привело к «нормальной» кинетике перехода, который можно зарегистрировать как на моно-, так и на поликристаллических образцах.

Результаты исследований диэлектрических свойств поликристаллических образцов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  и  $K_3H(SO_4)_2$  представлены на рисунке 3.13а. Для образцов  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  (3) температурные зависимости проводимости  $\sigma$  совпадают на протяжении всего интервала температур, включая увеличение проводимости при 443 К. В образце 4 проводимость на порядок выше по сравнению с другими составами уже при комнатной температуре, и при 429 К отчетливо наблюдается скачок проводимости до  $\sim 10^{-4}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ . При дальнейшем повышении температуры проводимость всех образцов, достигнув максимальных значений, уменьшается.



**Рисунок 3.13.** Температурная зависимость проводимости образцов  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (2);  $8:2$  (3);  $7:3$  (4), поликристаллических (а) и монокристаллов (б)

Выполненные измерения показали изменения формирования высокотемпературной фазы во всех образцах  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  в сравнении с  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , но наибольшие различия зарегистрированы в кристаллах, выращенных из растворов с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 7:3$  (образец 4), - более высокие значения проводимости, более низкая температура фазового перехода, поэтому исследования были продолжены на монокристаллах именно этого состава.

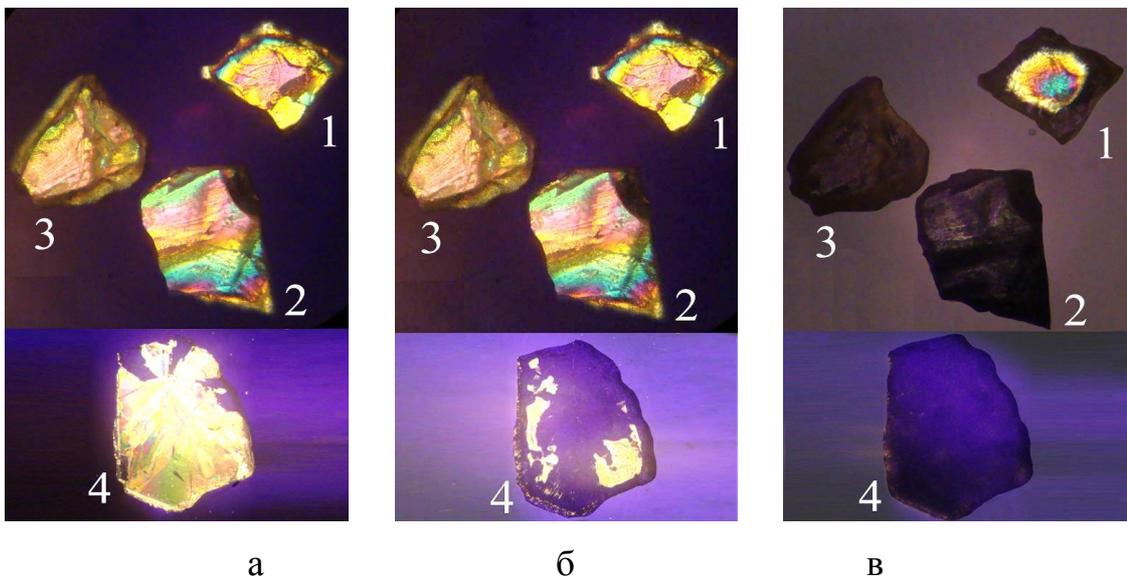
На рисунке 3.13б показана температурная зависимость проводимости монокристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 1) и  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 4) (измерения проведены вдоль оси  $c$ ). При повышении температуры в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  наблюдается постепенное увеличение проводимости  $\sigma_{dc}$ . Учитывая замедленную кинетику формирования высокотемпературной фазы, образец выдерживали при 463 К в течение 20 часов. Величина проводимости после выдержки составила  $\approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Проводимость в монокристаллическом образце 4, также как и в поликристаллическом образце 4, на порядок выше, чем в образце  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (1) уже при комнатной температуре. Переход кристалла в суперпротонную фазу происходит при 461 К без дополнительной временной выдержки, и регистрируется увеличение проводимости до  $\approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При более высоких температурах при измерениях на монокристаллических образцах наблюдается интервал с увеличивающейся проводимостью, тогда как при таких же температурах в поликристаллических образцах - ее снижение. Одной из причин различия поведения при повышении температуры может быть образование многофазного композита, состоящего из  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [A12].

Оптические исследования показали фазовые переходы в интервале температур 454 – 460 К для всех образцов  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (полученных из растворов с соотношениями  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 9:1$  (2); 8:2 (3); 7:3 (4)), подтверждая сделанные ранее выводы (рисунок 3.14). Несмотря на относительно близкие составы образцов, их различие коррелировало с особенностями перехода в высокотемпературную, оптически изотропную фазу: в образцах 4, имеющих более высокую концентрацию азота по данным исследования химического

состава, наблюдалась более низкая температура фазового перехода, наибольшая скорость движения фазового фронта, так же как и наиболее высокая проводимость.

Для образца 3, выращенного из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 8:2$ , предполагались свойства близкие к образцам 2 или 4. Оптические наблюдения показали, что в образце 3 скорость движения фазового фронта замедленная, и по сравнению с образцами 2 и 4 для формирования высокотемпературной фазы требуется дополнительное время. Образцы этого состава (3) имеют свойства более близкие к кристаллам  $K_3H(SO_4)_2$ , что соответствует предварительным данным химического состава - меньшем количестве азота по сравнению с образцами 2 и 4 и коррелирует с измерениями. На основании совокупности данных был сделан вывод, что при выращивании образцов этого состава (3) были изменены условия роста, которые привели к замещению меньшего количества калия на аммоний. Для получения надежных данных о взаимосвязи физических свойств и состава с использованием структурного анализа была выращена новая партия кристаллов из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 8:2$  (образец 5).



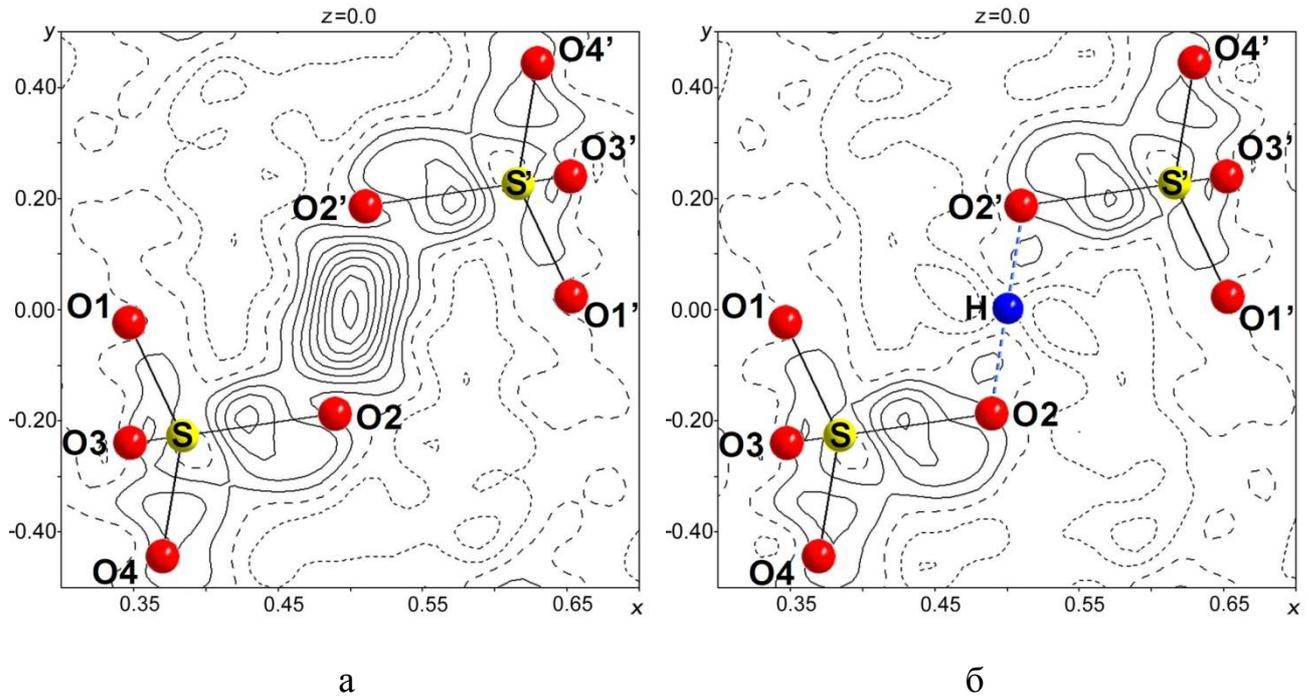
**Рисунок 3.14.** Микрофотографии монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (2);  $8:2$  (3);  $7:3$  (4), в поляризованном свете при температурах 295 К (а), 454 К (б), 460 К (в)

### 3.4.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Для определения структуры кристаллов  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$  были отобраны три монокристаллических образца, полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (образец 2) [A17];  $8:2$  (образец 5) [A18] и  $7:3$  (образец 4) [A16]. Экспериментальные данные собраны на дифрактометре Xcalibur S и обработаны с помощью программы *CrysAlis* [229], кристаллографические расчеты выполнены с использованием комплекса *JANA2006* [62]. В таблице С7 приложения С приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры исследуемых кристаллов.

На основе анализа закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений была выбрана пр. гр.  $C2/c$ , как у кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ . Координаты базисных атомов его структуры [A12] были взяты в качестве исходных для уточнения структурных моделей. Уточнение параметров неводородных атомов (без учета замещения в кристаллах атомов калия аммонийными группами) привело к факторам  $R_2/wR_2 = 0.020/0.038$ ,  $R_5/wR_5 = 0.024/0.038$  и  $R_4/wR_4 = 0.028/0.047$  для образцов 2, 5 и 4 соответственно.

На распределениях разностной электронной плотности, вычисленных на этом этапе, между тетраэдрами  $SO_4$  отчетливо проявился пик, соответствующий атому Н на водородной связи  $O2 \cdots H \cdots O2'$  (рисунок 3.15а, показано распределение для одного из образцов – (5)). Дополнительным фактом, подтверждающим локализацию атома Н, является удлинение связи  $S-O2$ , обычно наблюдаемое для атомов О, участвующих в водородных связях. Также отчетливо наблюдается разупорядочение этого атома Н на водородной связи с двухминимумным потенциалом. Уточнение параметров базисных атомов структуры с учетом атома Н (позиция Н взята в центре водородной связи) привело к факторам расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд  $R_2/wR_2 = 0.019/0.032$ ,  $R_5/wR_5 = 0.023/0.033$  и  $R_4/wR_4 = 0.027/0.045$  и чистым синтезам между позициями  $O2$  и  $O2'$  (рисунок 3.15б).



**Рисунок 3.15.** Распределение разностной электронной плотности в кристалле  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 5), полученное после уточнения структурной модели без учета атома Н (а) и с учетом атома Н (б) (шаг изолиний  $0.05 \text{ \AA}^3$ ). Показаны тетраэдры  $\text{SO}_4$ , расположенные вблизи сечения  $z = 0.0$

Для наиболее точного определения количества калия и азота в кристалле проведено пошаговое уточнение заселенностей  $q$  позиций К1/Н1 ( $q_{\text{K1}} + q_{\text{N1}} = 1.0$ ) и К2/Н2 ( $q_{\text{K2}} + q_{\text{N2}} = 1.0$ ) независимо друг от друга. При уточнении параметров атомов К1 и Н1 или К2 и Н2 были наложены условия равенства их позиционных и тепловых параметров. Результирующие величины заселенности позиций К/Н, соответствующие минимальному значению  $R$ -фактора, приведены в таблице С7 приложения С.

Уточненные координаты и параметры тепловых колебаний атомов кристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  с учетом замещения атомов калия аммонием приведены в приложении С в таблице С8, а основные межатомные расстояния - в таблице С9. Для сравнения в этих таблицах приведены параметры кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [A12]. Структура кристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  депонирована в базе данных ICSD (№193488).

### 3.4.3. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Структурные исследования показали, что использование растворов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  с соотношениями 9:1 – 7:3 приводит к росту монокристаллов изоструктурных  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [A12] и  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [A5]. По уточненным структурным параметрам количество азота в кристалле  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 2), полученном из раствора с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 9:1$ , составляет 2.92 ат.% (0.35(1) атома азота на одну ячейку). В кристалле  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 5), полученном из раствора с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 8:2$ , количество азота - 3.25 ат.% (0.39(1) атома азота на одну ячейку). Наибольшее количество азота 5.77 ат.% (0.69(1) атома азота на одну ячейку) обнаружено в кристалле  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (образец 4), полученном из раствора с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 7:3$ . Соответственно уточненные химические формулы выращенных кристаллов –  $(\text{K}_{0.971}(\text{NH}_4)_{0.029})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{K}_{0.967}(\text{NH}_4)_{0.033})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{K}_{0.942}(\text{NH}_4)_{0.058})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

Основной структурный мотив кристаллов  $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  аналогичен строению  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (рисунок 3.7а,в): в независимой области элементарной ячейки содержатся один атом S и четыре неэквивалентных по симметрии атома O, образующие тетраэдр  $\text{SO}_4$ , и атомы калия и азота в двух неэквивалентных по симметрии смешанных позициях K1/N1 (частная позиция) и K2/N2 (общая позиция). Парно соединенные водородными связями  $\text{O}_2\text{--H}\cdots\text{O}_2'$  тетраэдры  $\text{SO}_4$  образуют димеры, объединенные в слой. Позиции K1/N1 расположены внутри таких слоев, а позиции K2/N2 - между слоями.

Сравнение межатомных расстояний в кристаллах  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (таблица С9 приложения С) показывает, что в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  расстояния от атома S до соответствующих атомов O одинаковы в пределах погрешности. Для связей K/N–O с ростом концентрации аммония в кристаллах наблюдается увеличение длин связей в координационных полиэдрах K1/N1 и K2/N2:  $\Delta_{\text{K1}} = 0.006 - 0.013(1)$  и  $\Delta_{\text{K2}} = 0.005 - 0.016(1)$  Å. Можно также

отметить увеличение объема элементарной ячейки исследуемых кристаллов на 1.5–6.3 Å<sup>3</sup> по сравнению с K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, что является естественным при замещении калия большими по размеру группами аммония.

Исследование оптических, диэлектрических и тепловых свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>) при повышении температуры показало, что замещение калия на аммоний приводит к изменению кинетики формирования суперпротонной фазы по сравнению с образцами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, в которых для этого требуется несколько часов. Можно отметить также снижение температуры суперпротонного перехода с увеличением концентрации аммония.

Полученные результаты исследований хорошо согласуются между собой, а также со структурными параметрами, полученными с использованием нейтронов на реакторе DHRUVA (Мумбай, Индия) [A19]. В таблице 3.5 приведены данные о длине водородной связи O2–H···O2' и энергии *E*, необходимой для ее разрыва, вычисленной с использованием модифицированной функции Липпинкота-Шредера [225], для кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученного из раствора с соотношением K : NH<sub>4</sub> ≈ 9:1, [A19]. Энергия, необходимая для разрыва водородной связи в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, на порядок больше, чем в (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, что коррелирует с замедленной кинетикой формирования суперпротонной фазы. В кристаллах с замещением калия на аммоний связь O2–H–O2' значительно слабее: энергия необходимая для ее разрыва в два раза меньше, чем в K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, что соответствует наблюдаемой «нормальной» кинетике в кристаллах (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>).

**Таблица 3.5.** Сравнение длины водородной связи O2···H···O2' и энергии, необходимой для ее разрыва, в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Кристалл	O2···H···O2' (Å)	<i>E</i> (кДж·мол <sup>-1</sup> )
K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.496	95.22
(K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.549	45.81
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.547	9.12

В кристаллах-суперпротониках  $M_3H(AO_4)_2$  при переходе в суперпротонную фазу происходит динамическое разупорядочение позиций атомов O, участвующих в водородных связях: они начинают смещаться в процессе тепловых колебаний в позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи. В результате формируется сетка динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены (рисунок 3.7).

Структуру кристаллов  $M_3H(AO_4)_2$  можно представить в виде чередующихся слоев объединенных водородными связями тетраэдров  $AO_4$  (среди которых расположены позиции  $M1$ ) и слоев с позициями  $M2$  (рисунок 3.7а). В кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  – это слои тетраэдров  $SO_4$  и слои с атомами K, у которых ближайшие атомы O находятся на расстоянии более 2.6 Å. Таким образом, в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  имеются слои атомов K с координационными сферами, сопоставимыми по размеру с окружением Cs, Rb и аммонийных групп, и при этом более легких, чем атомы Cs и Rb.

Проведенные исследования кристаллов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  показали, что с ростом концентрации аммония в растворах в исследуемых образцах количество азота увеличивается, прежде всего, в позиции K2/N2, расположенной между слоями тетраэдров  $SO_4$ , тогда как в позиции K1/N1, расположенной в слоях между тетраэдрами  $SO_4$ , увеличение азота не наблюдается (таблица С8 приложения С). Замещение атомов K аммонийными группами большего размера, даже в небольших количествах, несколько %, между слоями тетраэдров  $SO_4$  приводит к появлению дополнительных водородных связей между группами  $NH_4$  и этими тетраэдрами  $SO_4$ , ослаблению водородных связей между группами  $SO_4$  в слоях, а также появлению дополнительных протонов, что в результате обуславливает изменения процессов в кристалле и анизотропии свойств, в том числе кинетики формирования суперпротонной фазы.

### 3.5. Заключение к Главе 3

Впервые для кристаллов-суперпротоников проведены исследования суперпротонного фазового перехода методом рентгеноструктурного анализа и при фазовом переходе обнаружено динамическое разупорядочение позиций атомов O, формирующих водородные связи между тетраэдрами  $AO_4$ . Как следствие таких изменений, происходит перестроение системы исходных водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему, что приводит к появлению характерной для суперпротонных материалов проводимости [A6, A11].

Определена атомная структура кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  в сегнетоэластической фазе и установлена изоструктурность этой фазы и моноклинных фаз кристаллов  $Rb_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [A5].

Определена атомная структура высокотемпературной фазы кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$  с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов и детально проанализированы структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе [A6, A11]. Установлено, что фазовый переход в суперпротонную фазу сопровождается повышением симметрии структуры от моноклинной пространственной группы  $C2/c$  до тригональной группы  $R\bar{3}m$ . Обнаружено разупорядочение позиции атома O2 в тетраэдре  $SeO_4$  в высокотемпературной фазе и проведено уточнение двух моделей: статического разупорядочения и динамического с учетом ангармонического приближения тепловых колебаний. С учетом имеющейся информации об увеличенной подвижности атомов в высокотемпературных фазах соединений кристаллического семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}$  сделан вывод о динамическом разупорядочении атома O2. Следствием разупорядочения позиции атома O2 является изменение водородных связей. Система водородных связей, попарно соединяющих тетраэдры  $SeO_4$  в сегнетоэластической фазе, преобразуется в систему динамически разупорядоченных связей, в которой как положения центров связей,

так и их ориентация динамически разупорядочены, что обуславливает повышение проводимости [A5, A6, A11].

Определена атомная структура кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  в высокотемпературной суперпротонной фазе. Установлена их изоструктурность кристаллам  $Rb_3H(SeO_4)_2$  и подтверждено, что фазовый переход в суперпротонную фазу сопровождается повышением симметрии структуры  $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$  [A12].

Полученные структурные данные для кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  позволили подтвердить сделанные ранее выводы об обусловленности появления высокой протонной проводимости в высокотемпературных фазах кристаллов семейства  $M_3H(AO_4)_2$  формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей, а также показать взаимосвязь наблюдаемых при повышении температуры аномалий физических свойств и структурных изменений [A12].

Проведены исследования кристаллов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , и по данным структурного анализа показано, что они являются изоструктурными соединению  $K_3H(SO_4)_2$  [A16]. С увеличением концентрации аммония в ростовых растворах в исследуемых кристаллах увеличивается количество азота, прежде всего, в позиции K2/N2, расположенной между слоями тетраэдров  $SO_4$ . Замещение в кристаллах калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями и одновременно ослаблению водородных связей между группами  $SO_4$  в слоях, что значительно увеличивает скорость структурных перестроек при повышении температуры в сравнении с соединением  $K_3H(SO_4)_2$  с аномально медленной кинетикой.

## ГЛАВА 4.

## Исследования взаимосвязи структуры и свойств кристаллов

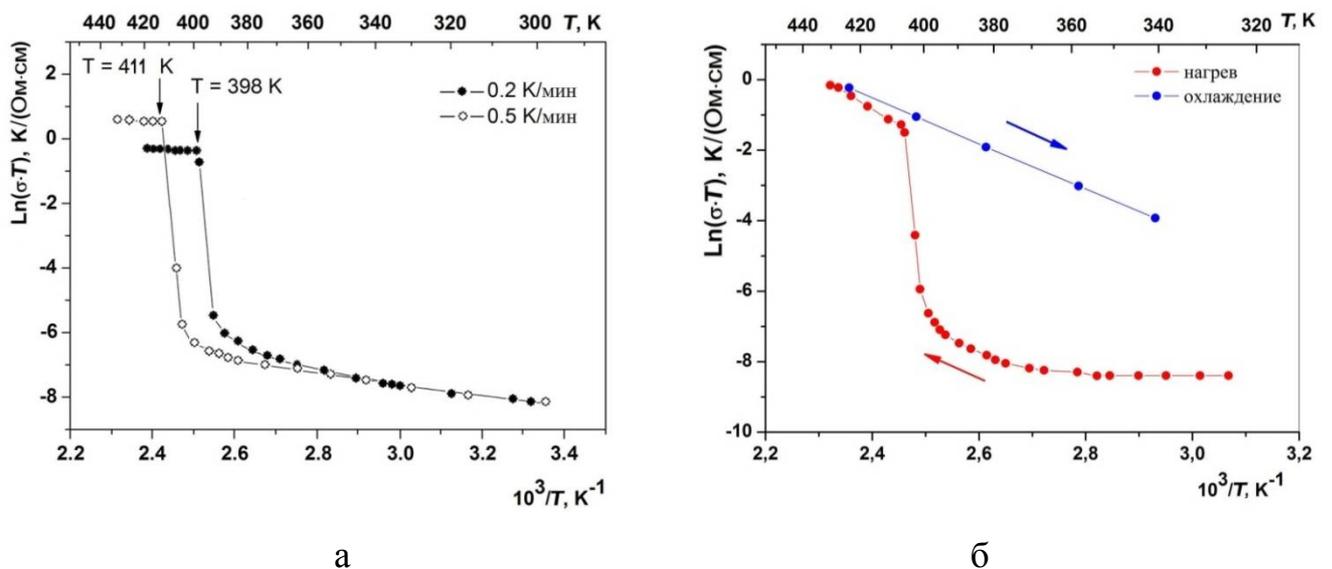
4.1. Получение и свойства кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ 

Кристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  являются первым представителем соединений  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $A = S, Se$ ). Исследования структуры этих кристаллов и выявление взаимосвязи с наблюдаемыми изменениями физических свойств представляли интерес как для характеристики данного соединения, так и для выяснения общих закономерностей и различий в семействе кристаллов-суперпротоников. Монокристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  были выращены В.В. Долбининой (ИК РАН) с использованием методики кристаллизации медленным снижением температуры насыщенного раствора и методики отбора конденсата. Выращенные образцы представляют собой бесцветные иглы. В литературе приводится информация о кристаллах  $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ , которые имеют близкий состав и параметры элементарной ячейки [226], но в базе структурных данных ICSD информация об этих кристаллах отсутствует.

По результатам измерений теплоемкости и объемной проводимости в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [227] было установлено наличие фазового перехода при  $T \approx 398$  К, сопровождающегося увеличением проводимости на несколько порядков, показано влияние дегидратации на измерения и обратимость перехода и обнаружена возможность переохлаждения высокотемпературной фазы до очень низких температур. На основании полученных результатов был сделан вывод, что наблюдаемая температурная зависимость теплоемкости в переохлажденной высокотемпературной фазе связана с изменением концентрации подвижных дефектов, образовавшихся в результате фазового перехода и частичной или полной потери кристаллизационной воды, которые обуславливают высокую проводимость наряду с разупорядоченными протонами.

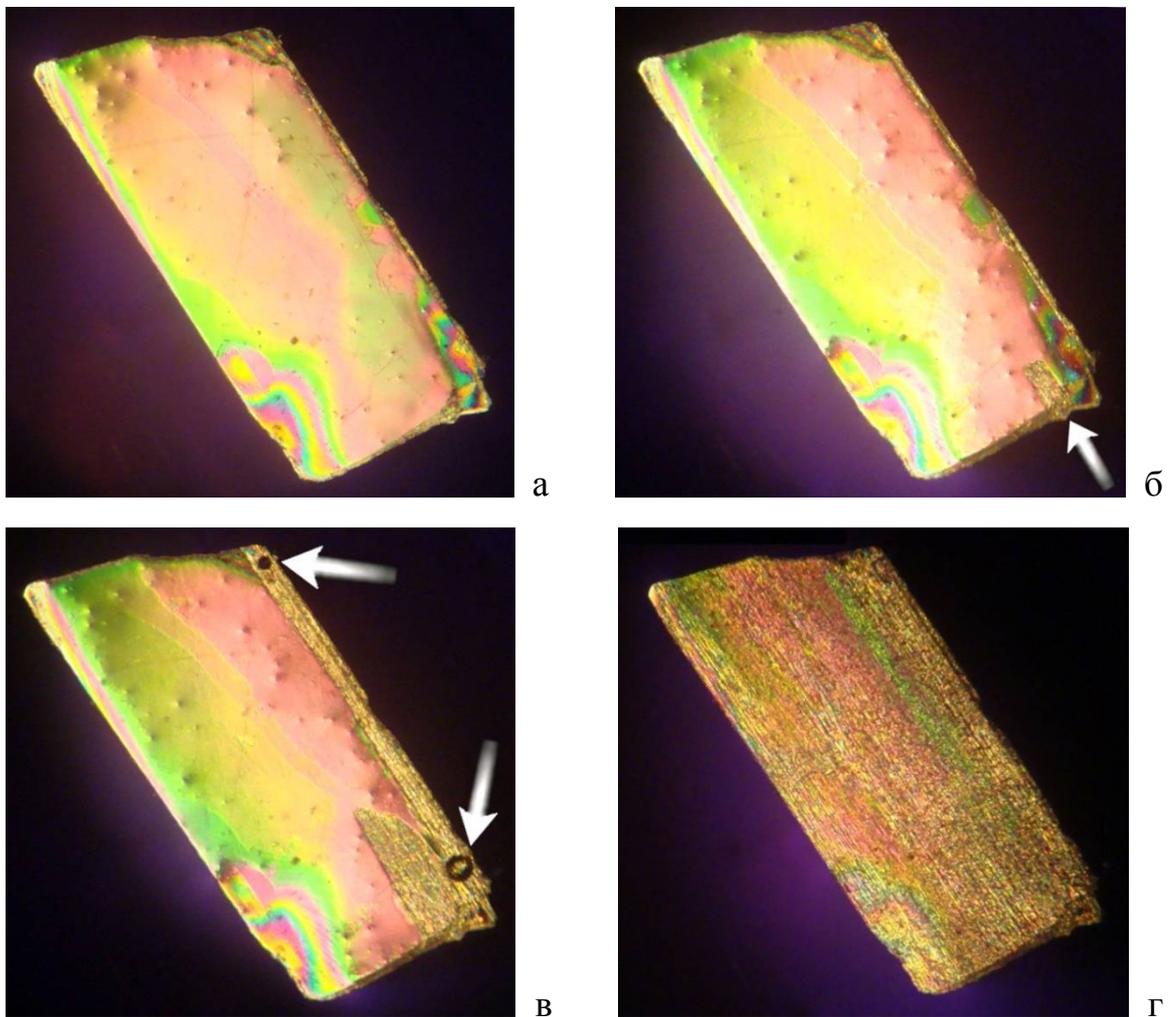
Исследования кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  методом ЯМР при температуре от 40 до 425 К [228] выявили реориентационные движения молекул воды и высокую подвижность протонов ниже температуры суперпротонного перехода  $T \approx 398$  К. При повышении температуры наблюдалось существенное увеличение диффузии протонов, сопровождающееся реориентационными колебаниями тетраэдров  $SO_4$ , что должно приводить к разрыву связей с молекулами воды, диффузией этих молекул из кристалла и увеличению числа позиций протонов.

На рисунке 4.1 представлены температурные зависимости проводимости монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , полученные В.В. Гребневым (ИК РАН) методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 290 – 450 К (LCR meter Hioki 3532-50, установка Novocontrol (Novotherm-1200, Германия), частота 1 МГц) [A20, A21]. Нагрев проводили с шагом 1-3 град., выдерживая определенное время со стабилизацией температуры  $\pm 0.1$  град. Образцы были изготовлены из одного кристалла и приблизительно одного размера. Результаты измерений показали зависимость температуры скачка проводимости от скорости нагревания, анизотропию проводимости кристаллов, а также возможность переохлаждения высокотемпературной фазы.



**Рисунок 4.1.** Проводимость монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в направлении [001] при нагреве со скоростью 0.2 и 0.5 град/мин (а); в направлении [100] при нагреве и охлаждении при скорости изменения температуры 0.2 град/мин (б)

Поведение кристаллов при нагреве в интервале от 293 до 450 К было также исследовано с помощью установки, реализованной на базе поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111 (рисунок 4.2). Смонтированный на предметном столике термостатируемый нагреватель позволял нагревать образцы и поддерживать температуру с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Монокристаллические образцы были приготовлены в виде оптически прозрачных пластин. Исследования при повышении температуры показали образование новой высокотемпературной фазы при 405 К (рисунок 4.2б) [А22]. Движение фазового фронта начинается от границ образца в объем и сопровождается изменением цвета кристалла.



**Рисунок 4.2.** Микрофотографии монокристалла  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в поляризованной свете при температурах: 328 К (а) 405 К (б, в) и 413 К (г). Стрелки показывают образование новой фазы (б) и пузырьки выделяющейся кристаллизационной воды (в)

## 4.2. Атомная структура кристаллов и ее изменения при повышении температуры

### 4.2.1. Исследования кристаллов методом рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  были проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD детектором. В таблице 4.1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

Для сбора экспериментальных данных был подготовлен монокристаллический образец сферической формы диаметром 0.36 мм. Для кристаллографических расчетов использовался комплекс *JANA2006* [62]. Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом кинематического, поляризационного факторов и поглощения рентгеновского излучения в образце. Уточнение структурных параметров кристаллов выполнено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте.

Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пространственную группу  $P2_1/c$ . Для уточнения модели структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в качестве исходных данных основного мотива были взяты координаты базисных атомов из работы [Диланян Р.А., Баранов А.И., частное сообщение], хотя структурная модель имела фактор расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд более 0.06. Выполненные дополнительные расчёты с использованием метода Charge flipping (программа *SUPERFLIP* кристаллографического комплекса *JANA2006* [62]) дали аналогичный основной мотив атомной структуры.

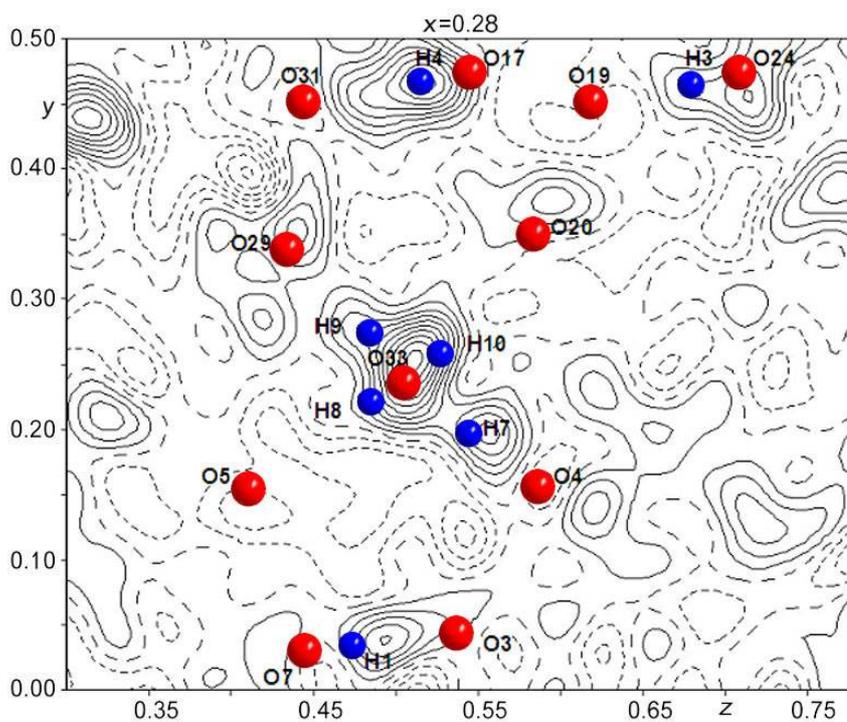
**Таблица 4.1.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и уточнения структуры кристаллов

	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$	$K_9H_7(SO_4)_8$
$T$ , К	295	418
Размер образца, мм	Сфера $d = 0.36$	$0.40 \times 0.30 \times 0.20$
Пр. гр., $Z$	$P2_1/c$ , 4	$Pcan$ , 4
$a$ , Å	7.059(1)	7.178(4)
$b$ , Å	19.773(1)	19.866(7)
$c$ , Å	23.449(1)	23.343(7)
$\alpha$ , град	90	90
$\beta$ , град	95.33(1)	90
$\gamma$ , град	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3258.95	3328.6
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.283	2.317
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	1.31	1.78
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.7106$	
Тип сканирования	$\omega$	
Учет поглощения; $T_{min}$ , $T_{max}$	0.616, 0.622	-
$\theta_{max}$ , град	31.78	29.29
Область $h$ , $k$ , $l$	$-4 < h < 9$ , $-29 < k < 29$ , $-34 < l < 34$	$-9 < h < 9$ , $-27 < k < 26$ , $-25 < l < 31$
Число отражений: измеренных / независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{int}$	67112 / 7256, 0.0171	83799 / 3202, 5.58
Метод уточнения	МНК по $F$	
Весовая схема	$w=1/\sigma^2(F)$	
Число уточняемых параметров	492	249
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, тип1 [85])	$0.0281(4) \times 10^4$	$0.23(9) \times 10^4$
$R/wR$	0.027/0.017	0.066/0.069
$S$	2.03	6.20
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.28/0.26	-0.53/0.77
Программы	<i>CrysAlis PRO</i> [229]; <i>JANA2000</i> , <i>JANA2006</i> [62, 219]; <i>DIAMOND</i> , Version 3 [34]	

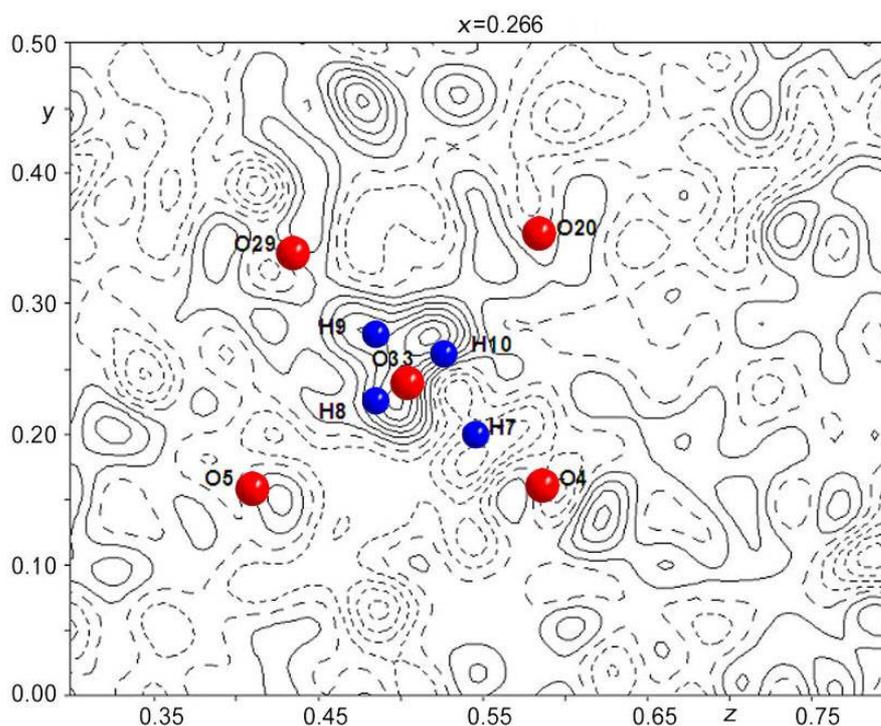
Уточнение параметров неводородных базисных атомов структуры привело к факторам  $R/wR = 0.032/0.025$ . С использованием полученных параметров по отражениям с  $\sin \theta/\lambda \leq 0.5$  были вычислены распределения разностной электронной плотности (рисунок 4.3а), на которых четко проявились пики, соответствующие шести атомам Н. Дополнительным фактом локализации этих атомов Н было удлинение связей S-O, характерное для атомов О, участвующих в водородных связях.

По распределению электронной плотности и увеличенным параметрам тепловых колебаний можно предположить разупорядочение атома Н7 на водородной связи между атомами О4 и О33 (колебания в двухминимумном потенциале). В этом случае уточнение параметров атома Н7 можно провести с использованием однопозиционной модели с ангармоническими параметрами тепловых колебаний или с использованием двухпозиционной модели. Как показывают предыдущие прецизионные структурные исследования кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ , в подобном случае при уточнении структурной модели небольшие смещения атома Н компенсируются увеличением тепловых параметров, не влияя на параметры остальных атомов. Поэтому позиция атома Н7 была установлена по центру связи О4 - О33. Подключение вышеуказанных семи атомов Н в уточнение снизило  $R$ -факторы до значений  $R/wR = 0.029/0.021$ .

Более сложная картина наблюдалась вблизи атома О33, входящего в молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 4.3б). Анализ межатомных расстояний показал, что вблизи этого атома находятся пять атомов О из четырех разных тетраэдров  $\text{SO}_4$  на расстоянии  $2.627(2) - 3.100(2)$  Å, включая водородную связь  $\text{O4} \cdots \text{H7} \cdots \text{O33}$ . Возможные позиции двух атомов Н, по геометрическим характеристикам соответствующих молекуле воды, находятся на связях между атомом О33 и атомами О5, О20, О29, т.е. два атома водорода могут занимать любую из трех позиций. Характер распределения электронной плотности свидетельствует о реориентационном разупорядочении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Подключение атомов Н в уточнение (три позиции с заселенностью  $2/3$ ) снизило  $R$ -факторы до значений  $R/wR = 0.027/0.017$  [A20].



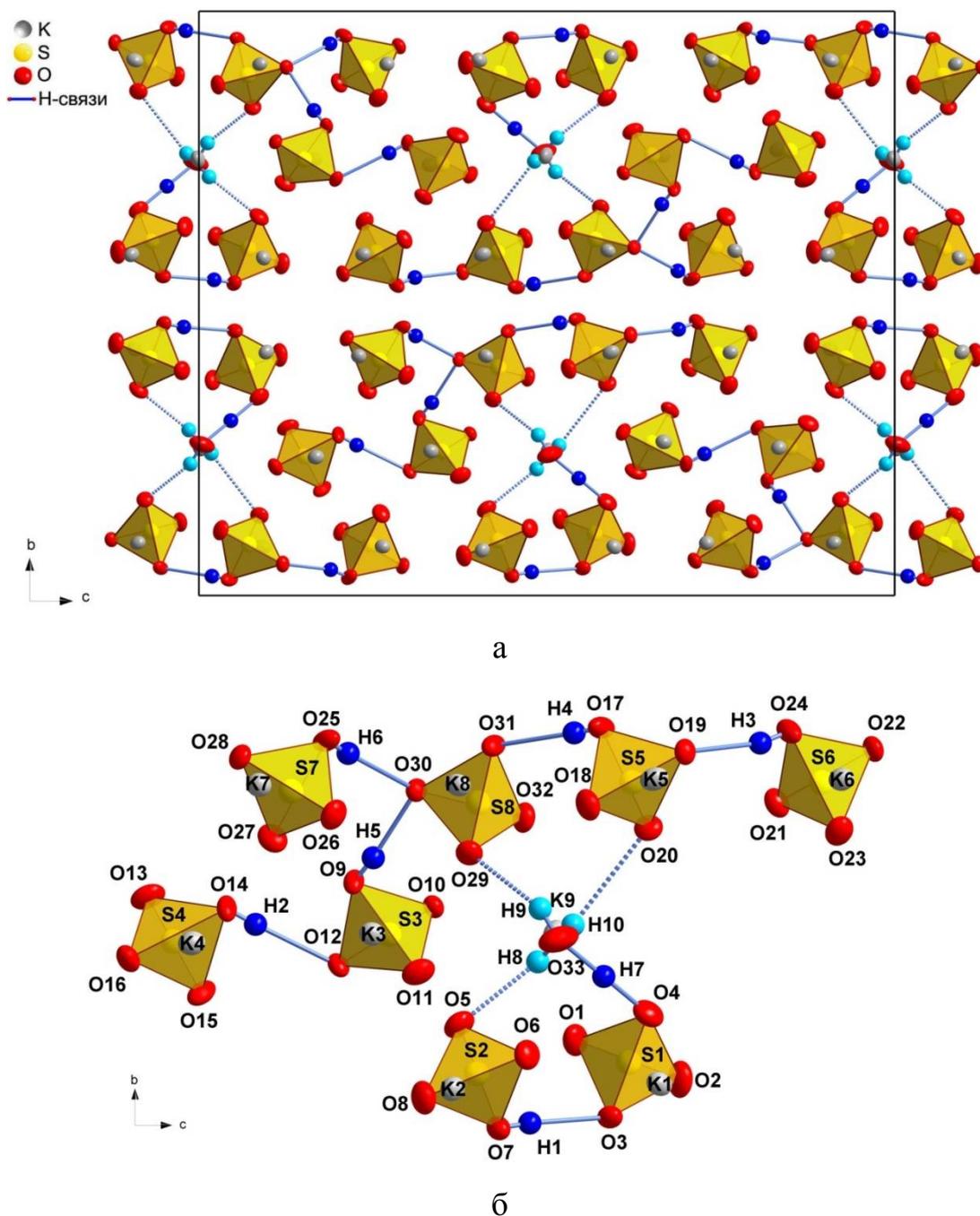
а



б

**Рисунок 4.3.** Распределение разностной электронной плотности в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , полученное после уточнения структурной модели без учета атомов H (а); после уточнения структурной модели с учетом атомов H (б). Показаны проекции положений атомов O и H, расположенных вблизи данного сечения плотности. Изолинии проведены через  $0.05 \text{ \AA}^3$

Структура кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  депонирована в базе данных ICSD (№262267). Основные межатомные расстояния полученной структурной модели даны в приложении D в таблице D1. В таблице D2 приведены расстояния и углы, характеризующие водородные связи O-H...O в структуре  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . На рисунке 4.4 показана атомная структура кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и ее основной мотив.

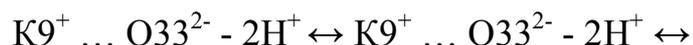


**Рисунок 4.4.** Кристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ : атомная структура (а) и основной мотив (б)

В независимой области элементарной ячейки содержатся девять неэквивалентных по симметрии атомов К и восемь тетраэдров  $\text{SO}_4$ . В структуре имеется: шесть водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  длиной  $2.518(2) - 2.714(2)$  Å, включая связь  $\text{O}_9-\text{H}_5\cdots\text{O}_{30}\cdots\text{H}_6-\text{O}_{25}$ , водородная связь  $2.627(2)$  Å между молекулой воды и тетраэдром  $\text{SO}_4$  с разупорядоченным атомом  $\text{H}_7$ , а также слабые водородные связи  $2.816(2) - 3.100(2)$  Å между молекулой воды и тремя тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , устанавливаемые в процессе колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Анализ связей  $\text{S}-\text{O}$  показывает, что во всех тетраэдрах  $\text{SO}_4$  расстояние от атома  $\text{S}$  до атома  $\text{O}$  больше, если он участвует в водородной связи, причем величина удлинения больше для атома  $\text{O}$  – донора  $\text{H}$ -связи.

Вблизи каждого из атомов К расположены девять атомов  $\text{O}$  на расстоянии  $2.653(2) - 3.488(2)$  Å. Средние расстояния  $\text{K}-\text{O}$  составляют  $2.900 - 2.952$  Å и наибольшее расстояние  $\text{K}_9-\text{O}$  -  $2.979$  Å. У атома  $\text{K}_9$  наблюдаются и увеличенные параметры тепловых колебаний -  $0.039(1)$  Å<sup>2</sup> по сравнению с остальными атомами  $\text{K}$  -  $0.026(1) - 0.029(1)$  Å<sup>2</sup>, а также существенная анизотропия тепловых колебаний: среднеквадратичные смещения вдоль направлений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  составляют  $\approx 0.0592$ ,  $0.0356$ ,  $0.0219$  Å<sup>2</sup>, т.е. имеют предпочтительную направленность вдоль оси  $a$ .

На расстоянии порядка  $\frac{1}{2} a$  (выше или ниже) от каждого атома К расположены атомы  $\text{S}$  (рисунок 4.4а). Вблизи атома  $\text{K}_9$  по направлению  $a$  находятся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 4.4б). Молекула воды ориентирована таким образом, что ее атом кислорода входит в координационный полиэдр одного катиона  $\text{K}_9$ , а протоны расположены в направлении другого катиона  $\text{K}_9$  (трансляционно эквивалентного), препятствуя сближению слоев. Расположение атомов по направлению  $a$  можно записать схематически:



Фактически в структуре  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеются каналы, по которым мог бы двигаться ион  $\text{K}$ , но при температуре эксперимента эти каналы перекрыты молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Система водородных связей в  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не является полностью двумерной, а молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  дополнительно «стягивают» эту систему слабыми водородными связями (рисунок 4.4а).

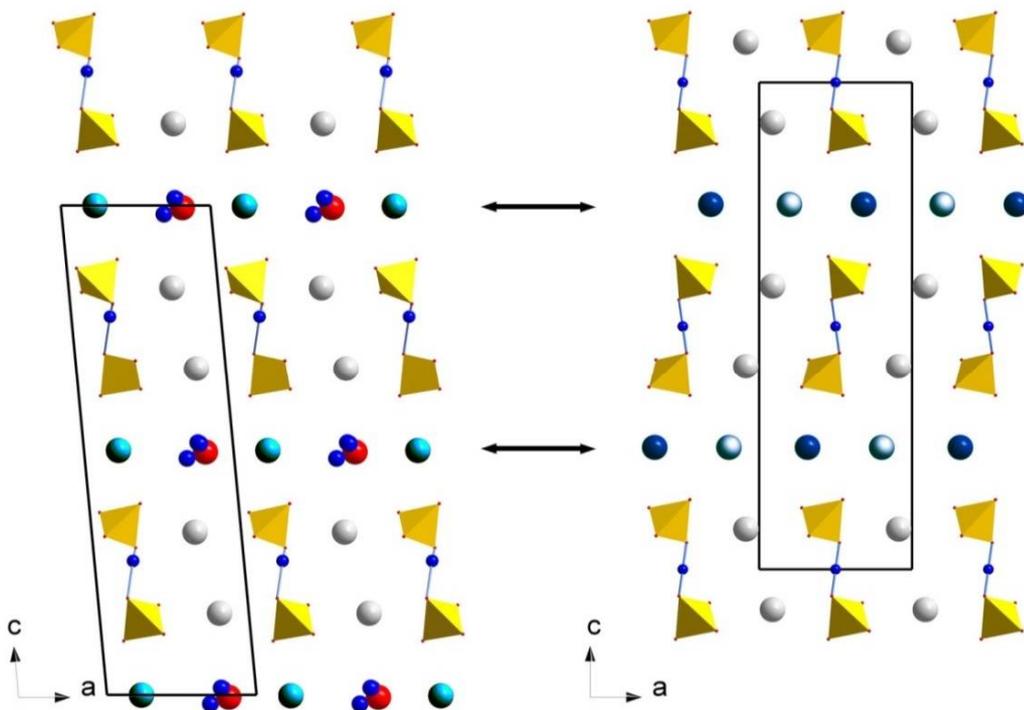
Для обнаружения структурного фазового перехода в монокристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  были проведены рентгendifракционные исследования в интервале температур 295 – 463 К на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, оснащенном температурной приставкой Cryojet фирмы Oxford Instruments. При температуре  $\approx 412$  К был зарегистрирован структурный фазовый переход из моноклинной в ромбическую фазу с углами  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00(3)^\circ$ . Для определения атомной структуры высокотемпературной фазы были собраны рентгendifракционные данные при 418 К от монокристаллического образца размером  $0.40 \times 0.30 \times 0.20$  мм. В таблице 4.1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры кристалла [A21].

Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пр. гр. *Pcan*. Модель атомной структуры кристалла была получена методом Charge flipping (программа *SUPERFLIP* кристаллографического комплекса *JANA2006* [62]) по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения (качество рентгеновских данных в высокотемпературной фазе не позволило получить модель структуры). Обработка экспериментальных данных и уточнение структурных параметров кристалла были проведены аналогично выполненным для низкотемпературной фазы.

В результате уточнения параметров базисных атомов структуры без учета атомов водорода получены факторы  $R/wR = 0.077/0.083$ . Несмотря на высокие значения *R*-факторов, обусловленные ухудшением качества образца при повышении температуры и фазовом переходе, анализ межатомных расстояний и параметров атомов свидетельствовал об адекватности структурной модели. Позиции водородных атомов были локализованы из геометрических соображений на основе анализа расстояний S-O в тетраэдрах  $SO_4$  и O-O между тетраэдрами. Подключение к уточнению ангармонических параметров атомов показало наличие существенного отклонения от гармонического приближения тепловых параметров только у атома K5. Для структурной модели с учетом

ангармонического приближения получены факторы  $R/wR = 0.066/0.069$  [A21]. Структура кристаллов при 418 К депонирована в базе данных ICSD (№290316).

Сравнение структурных данных низкотемпературной и высокотемпературной фаз показывает, что уже при низких температурах молекула  $H_2O$ , окруженная атомами кислорода из четырех разных тетраэдров  $SO_4$ , динамически разупорядочена, и при повышении температуры, когда связывающие ее слабые водородные связи разрываются, вода диффундирует из кристалла, что согласуется с ранее полученными данными о диффузии кристаллизационной воды [227, 228]. В результате в высокотемпературной фазе освобождается позиция, которую могут занимать атомы калия – в ряд с позицией K5 становится появившаяся позиция K6 с неполной заселенностью (рисунок 4.5).

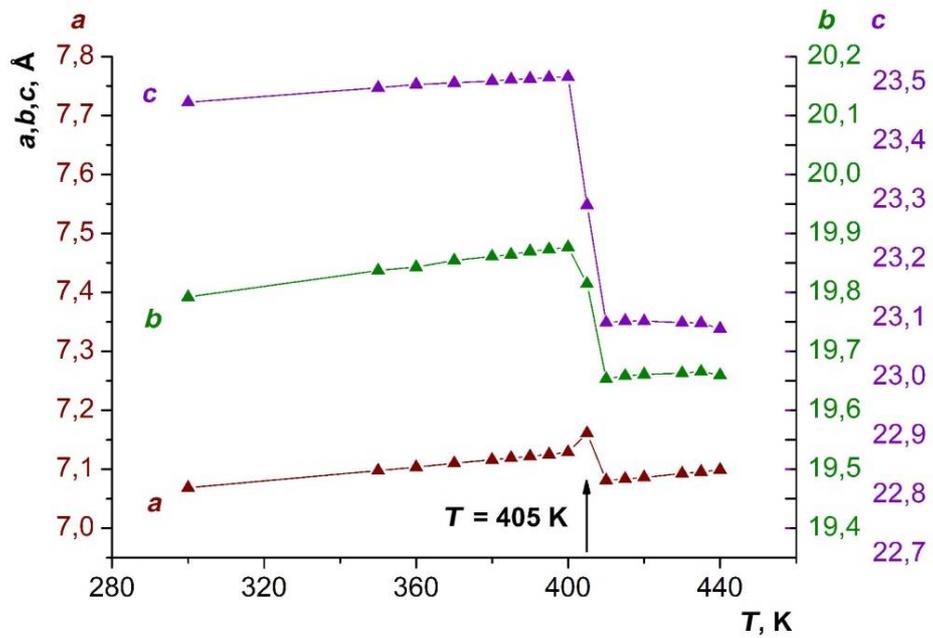


**Рисунок 4.5.** Расположение атомов в низкотемпературной фазе (вблизи плоскости  $y = 0.25$ ) (а); в высокотемпературной фазе (вблизи структурно аналогичной плоскости  $y = 0$ ) (б). Стрелками указаны ряды K9- $H_2O$ -K9- $H_2O$ -... в низкотемпературной фазе и K5-K6-K5-K6... в высокотемпературной фазе. Выделена элементарная ячейка

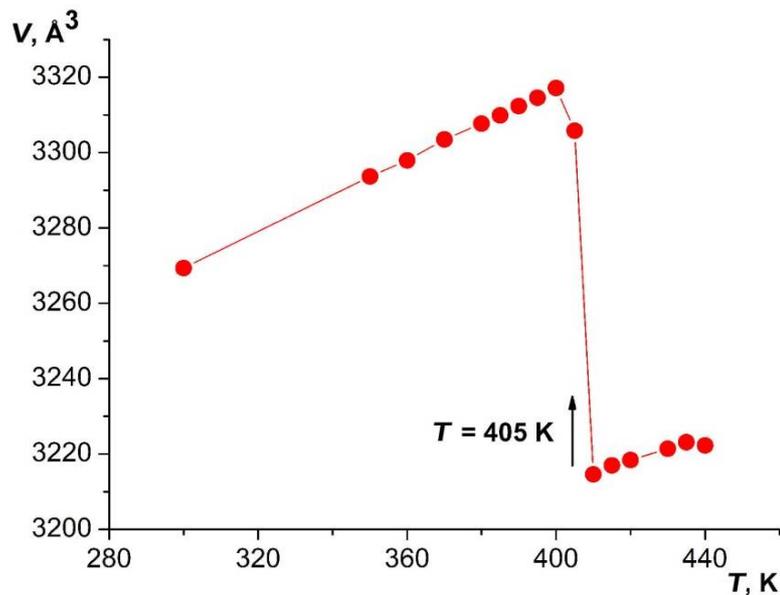
#### 4.2.2. Исследования структуры кристаллов с использованием синхротронного излучения

Для получения более точных данных об изменениях в структуре кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при фазовом переходе были проведены исследования с использованием синхротронного излучения на станции SNBL (BM01) в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) [A22, A23]. Использование синхротронного излучения позволяет собрать полные наборы дифракционных данных при повышении температуры для одного и того же монокристаллического образца за минимальное время, что увеличивает вероятность получения качественных дифракционных данных, учитывая специфику происходящих в кристаллах процессов, и надежно установить произошедшие структурные изменения. А учитывая диффузию кристаллизационной воды в образцах при повышении температуры, проведение экспериментов с использованием синхротронного излучения не имело альтернативы. Экспериментальные данные были собраны на дифрактометре Huber с детектором PILATUS 2M в температурном интервале до 450 К.

На рисунке 4.6 приведены температурные зависимости параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки монокристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Поведение параметров четко указывает на перестройку структуры, сопровождающуюся изменением симметрии из моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) в ромбическую с углами  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00(2)^\circ$  при температуре 405 К в соответствии с оптическими наблюдениями. На рисунке 4.6б видно происходящее перед этой структурной перестройкой резкое уменьшение объема элементарной ячейки. Высокотемпературная фаза является достаточно стабильной до 445 К. При дальнейшем нагревании качество образца ухудшается, и на дифракционной картине появляются кольца аналогичные наблюдаемым для порошковых образцов.



а



б

**Рисунок 4.6.** Кристалл  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : температурные зависимости параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (а) и объема  $V$  (б) элементарной ячейки

В таблице 4.2 приведены основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента с использованием синхротронного излучения и результаты уточнения структуры монокристаллического образца при 300 К (низкотемпературная фаза) и при 405 К (высокотемпературная фаза). Интенсивности дифракционных отражений пересчитаны в модули структурных

амплитуд с учетом кинематического и поляризационного факторов. Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений в высокотемпературной фазе подтвердил пр. гр. *Pcan*. Заключительное уточнение структурных параметров кристалла проведено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте.

**Таблица 4.2.** Основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры кристалла

Химическая формула	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$	$K_9H_7(SO_4)_8$
$T$ , К	300	405
Размер образца, мм	0.27×0.27×0.27	
Пр. гр., $Z$	$P2_1/c$ , 4	$Pcan$ , 4
$a, b, c$ , Å	7.0685(4), 19.7920(5), 23.4724(6)	7.1474(3), 19.7761(4), 23.2542(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 95.372(4), 90	90, 90, 90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3269.4(2)	3286.9(2)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.326	2.314
Дифрактометр	Huber	
Излучение; $\lambda$ , Å	0.696	
Тип сканирования	$\omega$	
$\theta_{max}$ , град	31.09	31.09
Область $h, k, l$	$-6 \leq h \leq 6, -20 \leq k \leq 28,$ $-23 \leq l \leq 33$	$-6 \leq h \leq 6, -20 \leq k \leq 28,$ $-22 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных / независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{int}$	12521 / 7239, 0.026	12037 / 3911, 0.011
Метод уточнения	МНК по $F$	
Весовая схема	$w=1/(\sigma^2(F)+0.0001F)^2$	$w=1/(\sigma^2(F)+0.000025F)^2$
Число уточняемых параметров	492	255
Коэффициент экстинкции (изотропная, тип 1 [85])	$20.2(3) \times 10^4$	$1.36(9) \times 10^4$
$R/wR, S$	0.032/0.046, 2.99	0.039/0.048, 4.69
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.51/0.52	-0.35/0.55
Программы	<i>CrysAlis PRO</i> [229]; <i>JANA2006</i> [62]; <i>DIAMOND</i> [34]	

Для уточнения структуры низкотемпературной фазы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 300 К в качестве исходных данных были взяты параметры структурной модели, полученной по рентгеновским данным. Для уточненной структурной модели, включающей атомы водорода, получены факторы  $R/wR = 0.032/0.046$  [A22]. В таблице D3 приложения D приведены координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры, в таблице D4 приложения D - основные межатомные расстояния, в таблице D5 приложения D – расстояния и углы, характеризующие водородные связи. Структурные параметры кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 300 К, уточненные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения, близки к структурной модели, полученной по рентгенодифракционным данным при 295 К, включая позиции атомов Н и молекул  $H_2O$ .

Структура низкотемпературной фазы кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 300 К депонирована в базе данных ICSD (№192090).

Локализации молекулы  $H_2O$  было уделено особое внимание (рисунок 4.3б). Структурные данные, полученные с использованием синхротронного излучения, как и рентгенодифракционные, показали, что вблизи атома O33 молекулы воды находятся пять атомов О из четырех разных тетраэдров  $SO_4$  на расстоянии 2.624(4) – 3.119(3) Å (2.627(2) – 3.100(2) Å по рентгеновским данным), включая водородную связь O4-H7-O33. Возможные позиции двух атомов Н находятся на связях между атомом O33 и атомами O5, O20, O29 (с заселенностью  $q_H = 2/3$ ), что приводит к разупорядочению молекулы  $H_2O$ . На это же указывает и увеличенный параметр тепловых колебаний атома O33 - 0.0739(11) Å<sup>2</sup> по сравнению с другими атомами О (0.0281(5) - 0.0479(6) Å<sup>2</sup>). По сравнению с рентгеновскими данными уточненная позиция Н7 смещена из середины связи O4-H7-O33 на 0.17(5) Å.

В структуре  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  можно выделить несколько групп водородных связей: шесть водородных связей O–H $\cdots$ O (включая бифуркатную связь O9–H5 $\cdots$ O30 $\cdots$ H6–O25) длиной 2.508(2) – 2.707(2) Å (2.518(2) – 2.714(2) Å по рентгеновским данным); водородную связь O4–H7–O33 (с молекулой  $H_2O$ ) - 2.624(4) Å (2.627(2) Å по рентгеновским данным); слабые водородные связи

2.777(4) – 3.119(3) Å (2.816(2) – 3.100(2) Å по рентгеновским данным) между колеблющейся молекулой H<sub>2</sub>O и тремя тетраэдрами SO<sub>4</sub> (таблица D5 приложения D).

Анализ расстояний S-O в SO<sub>4</sub> тетраэдрах показывает, что расстояние S-O больше, если атом O участвует в водородных связях, и удлинение больше для атома донора связи (O<sub>D</sub>) по сравнению с атомом акцептором связи (O<sub>A</sub>), как и следовало ожидать. Все расстояния S-O (Å) в структуре можно разбить на четыре группы:

синхротронные данные	рентгеновские данные
S-O – 1.425(2) - 1.444(2);	1.417(2) - 1.441(2);
S-O <sub>A</sub> – 1.453(2) - 1.494(2); 1.506(2) (O30 в двух связях);	1.449(2) - 1.491(2); 1.502(2);
S-O <sub>D</sub> – 1.508(2) (O4 - H <sub>2</sub> O); 1.540(2) - 1.581(2);	1.506(2); 1.533(2) - 1.575(2);
S-O(⋯H <sub>2</sub> O) – 1.441(2); 1.455(2); 1.468(2);	1.434(2); 1.451(2); 1.464(2).

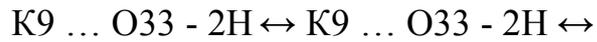
Близкие параметры по синхротронным и рентгеновским данным получены для координационного окружения атомов К: вблизи атомов К расположены по девять атомов О на расстоянии в среднем 2.904 – 2.953 Å (2.900 – 2.952 Å по рентгеновским данным), и наибольшее среднее значение К9–О - 2.985 Å (2.979 Å по рентгеновским данным). Атом К9 имеет также увеличенные тепловые параметры - 0.0424(2) Å<sup>2</sup> по сравнению с другими атомами калия - 0.0277(2) – 0.0308(2) Å<sup>2</sup> (по рентгеновским данным - 0.039(1) Å<sup>2</sup> и 0.026(1) - 0.029(1) Å<sup>2</sup>).

Основной мотив атомной структуры высокотемпературной фазы при 405 К получен с использованием метода Charge flipping (программа *SUPERFLIP* кристаллографического комплекса *JANA2006* [62]). Для уточненной структурной модели без учета атомов водорода получены факторы  $R/wR = 0.043/0.058$ .

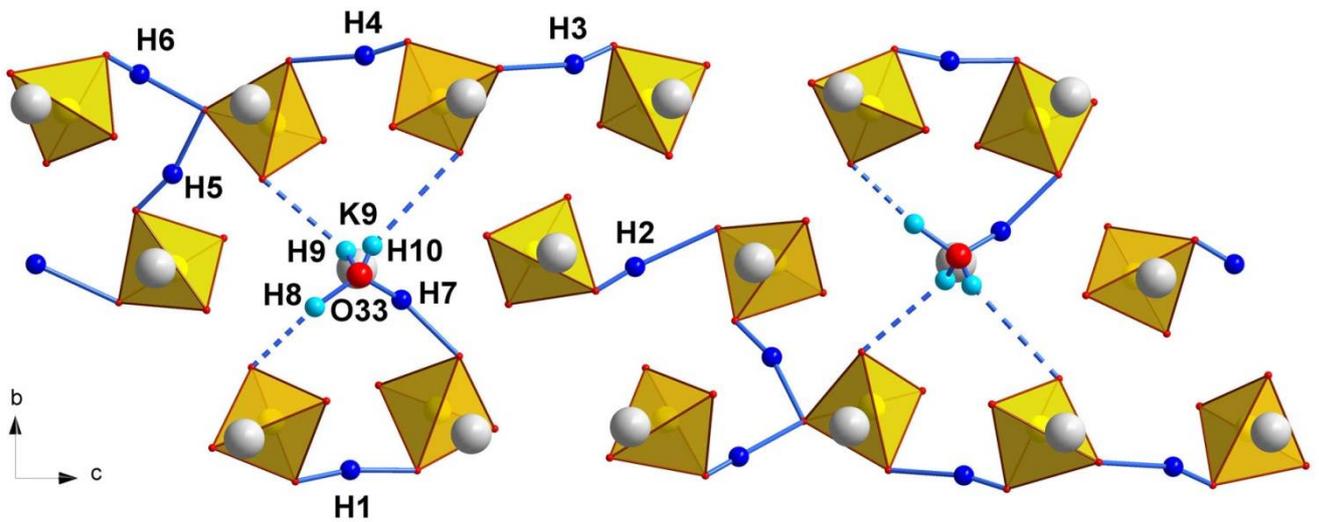
Как и предполагалось на основе структурных данных низкотемпературной фазы, при повышении температуры связывающие кристаллизационную воду слабые водородные связи разрываются, и вода диффундирует из кристалла. В результате освобождается позиция, которую занимают атомы К – образуется ряд из позиций К5 и К6 с неполной заселенностью и сильной анизотропией тепловых

колебаний атомов, преимущественно направленных вдоль оси  $a$  (рисунок 4.7а,б).

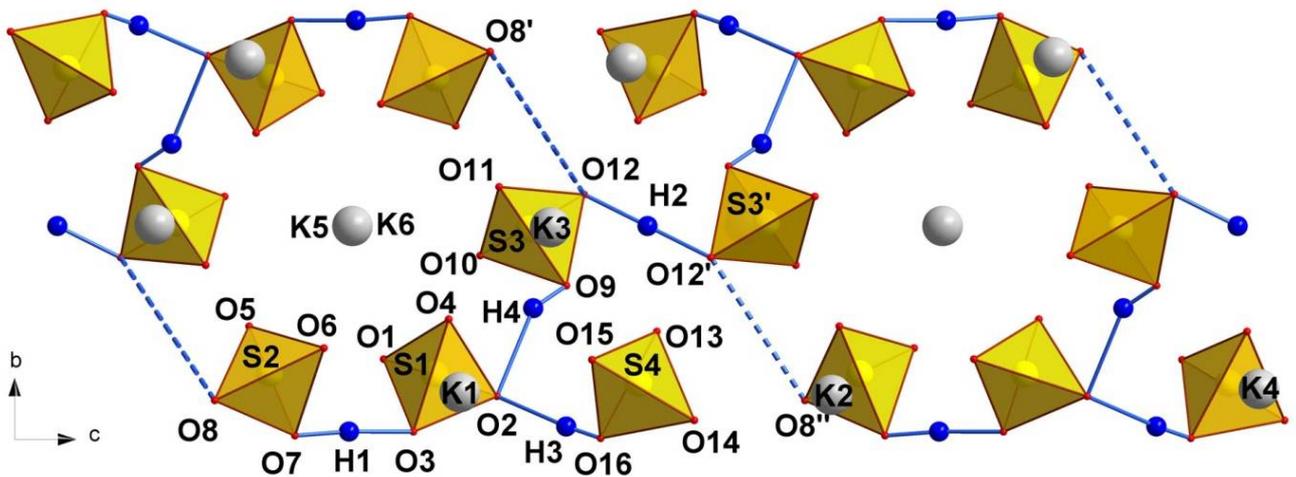
Расположение атомов по этому направлению в низкотемпературной фазе



в высокотемпературной фазе меняется (рисунок 4.8) [A24]

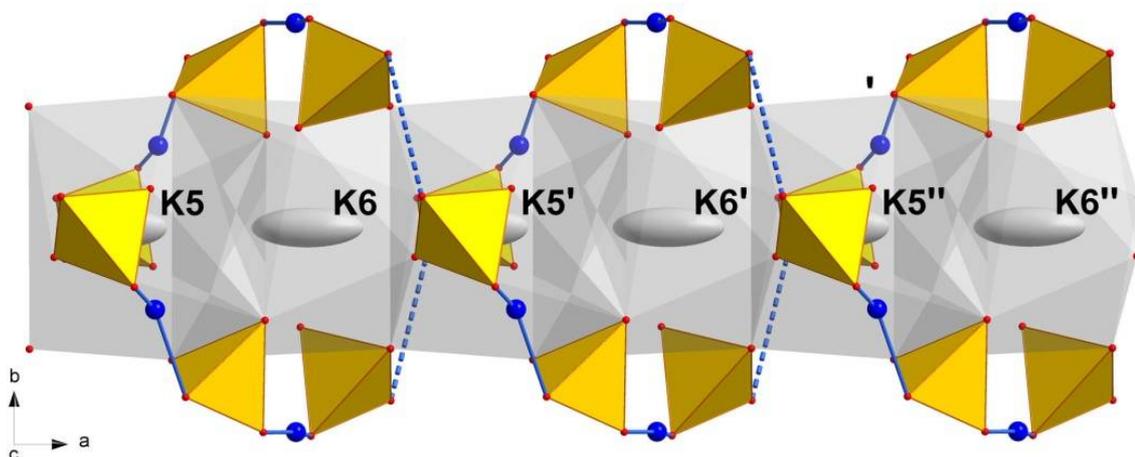


а



б

**Рисунок 4.7.** Система водородных связей в кристалле в низкотемпературной фазе (а) и в суперинной фазе (б)



**Рисунок 4.8.** Координационное окружение атомов K5 и K6 (показаны как эллипсоиды) в суперионной фазе (при 405 К)

Уточнение структурных параметров методом наименьших квадратов в полноматричном варианте привело к заселенности позиций атомов калия:  $q_{K5} = 0.838(6)$ ,  $q_{K6} = 0.732(6)$  и для остальных атомов  $q_K = 1$ . Учитывая сложность точной локализации атомов H, заселенности позиций K были уточнены с использованием отражений с  $\sin \theta/\lambda > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ , на которые не влияет вклад атомов водорода. В результате получены значения заселенности позиций:  $q_{K1} = 0.960(9)$ ,  $q_{K2} = 0.977(9)$ ,  $q_{K3} = 0.986(9)$ ,  $q_{K4} = 0.969(9)$ ,  $q_{K5} = 0.78(4)$ ,  $q_{K6} = 0.59(4)$ , а также снижение  $R$ -факторов с  $R/wR = 0.047/0.051$  до  $0.041/0.044$  ( $\sin \theta/\lambda > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ). Эти величины означают, что позиции K1, K2, K3 и K4 имеют дефицит  $0.87(7)$  атома, а K5 –  $0.9(2)$ . В то же время заселенность образовавшейся новой позиции  $q_{K6} = 0.59(4)$  соответствует  $2.4(2)$  атома, что согласуется с дефицитом калия в других позициях и свидетельствует о перераспределении K в структуре.

Подключение к уточнению ангармонических параметров атомов показало наличие существенного отклонения от гармонического приближения тепловых параметров только атомов K5 и K6: K5 -  $C^{111} = -0.18(2)$ ,  $C^{122} = -0.0023(2)$ ,  $C^{123} = 0.0006(1)$ ,  $C^{133} = -0.0009(1)$ ,  $D^{1111} = -0.06(2)$ ; K6 -  $C^{111} = 1.3(1)$ ,  $C^{122} = 0.0026(4)$ ,  $C^{123} = -0.0004(1)$ ,  $C^{133} = 0.0029(3)$ ,  $D^{1111} = 0.6(1)$ ,  $D^{1123} = -0.0012(5)$ ,  $D^{1133} = -0.0024(6)$ , тогда как величины остальных ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений. С учетом ангармонического приближения были получены факторы  $R/wR = 0.041/0.052$ .

В отсутствие молекул воды при структурном переходе изменяется симметрия элементарной ячейки:

$$\text{пр. гр. } P2_1/c, Z = 4 \rightarrow \text{пр. гр. } Pcan, Z = 4.$$

Независимая область элементарной ячейки высокотемпературной фазы содержит шесть симметрично-неэквивалентных атомов К и четыре тетраэдра  $SO_4$ , связанных водородными связями 2.513(3) – 2.817(3) Å. Анализ расстояний S-O в тетраэдрах и O-O между тетраэдрами  $SO_4$  позволил установить позиции всех атомов водорода H1, H2, H3 и H4, занимающего позицию на водородной связи с двухминимумным потенциалом.

Для уточненной структурной модели, включающей атомы водорода, получены факторы  $R/wR = 0.039/0.048$  [A22]. В приложении D в таблице D6 приведены координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры, в таблице D7 - основные межатомные расстояния, в таблице D8 – расстояния и углы, характеризующие водородные связи. Структура кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8$  при 405 К депонирована в базе данных ICSD (№192091).

Межатомные расстояния S–O в тетраэдрах  $SO_4$  можно разбить на четыре группы, коррелирующие по величине с группами S-O низкотемпературной фазы:

$$S-O - 1.427(2) - 1.434(2) \text{ \AA};$$

$$S-O_A - 1.472(2) - 1.475(2) \text{ \AA};$$

$$S-O_{12_{H2}} - 1.492(2) \text{ \AA};$$

$$S-O_D - 1.507(2) - 1.562(2) \text{ \AA}.$$

Вычисленное на этом этапе распределение остаточной электронной плотности указывало на разупорядочение позиций атомов O и реориентационные колебания тетраэдров  $SO_4$  (рисунок 4.9). Пики плотности наблюдались также вблизи атома O12 по линии  $O8' \cdots O12 - H2 - O12' \cdots O8''$ . Уточнение структурной модели с учетом ангармонического приближения параметров атомов O привело к факторам  $R/wR = 0.029/0.034$  и уменьшению  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$  с  $-0.35/0.55 \text{ \AA}^{-3}$  до  $-0.32/0.29 \text{ \AA}^{-3}$  ( $-0.18/0.17 \text{ \AA}^{-3}$  по отражениям с  $\sin \theta/\lambda < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ). Следует отметить, что наибольший вклад в снижение R-фактора внесли ангармонические параметры атомов O2 (участвующего в бифуркатной связи) и O12.

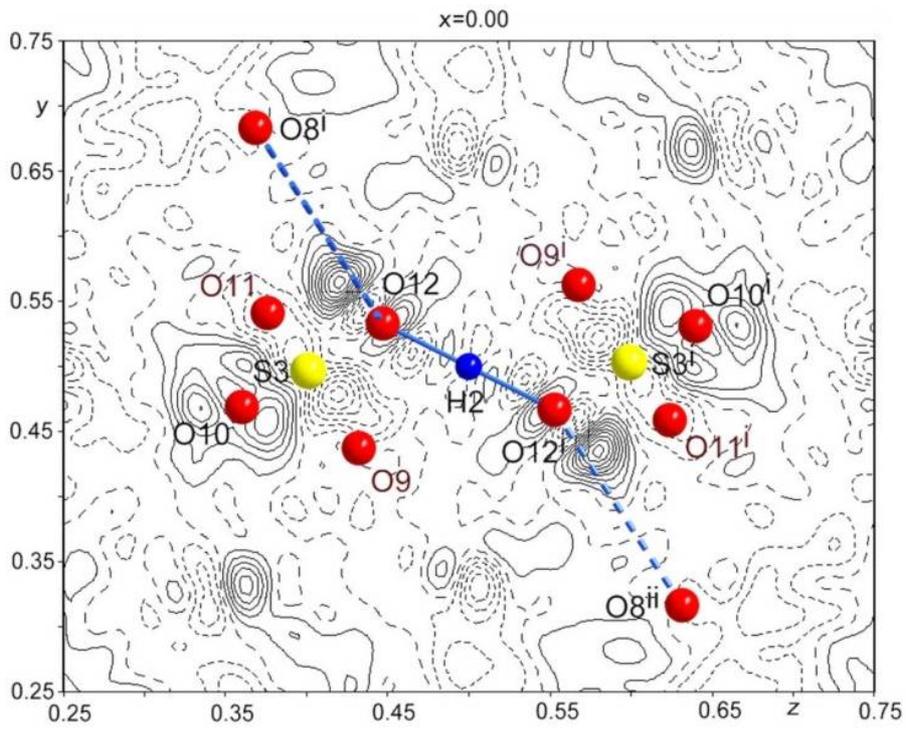
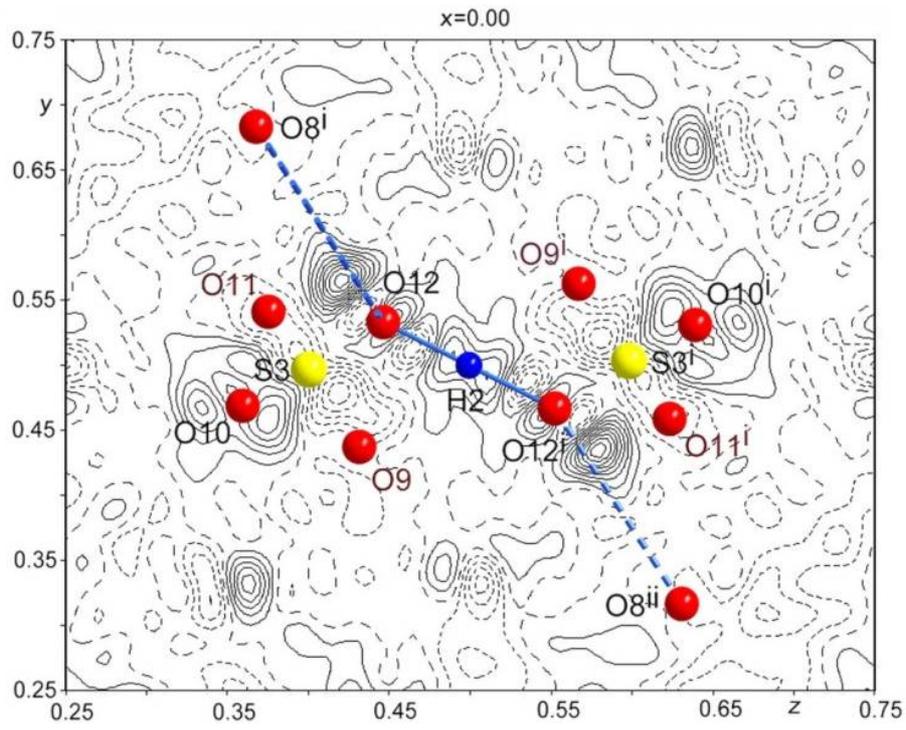
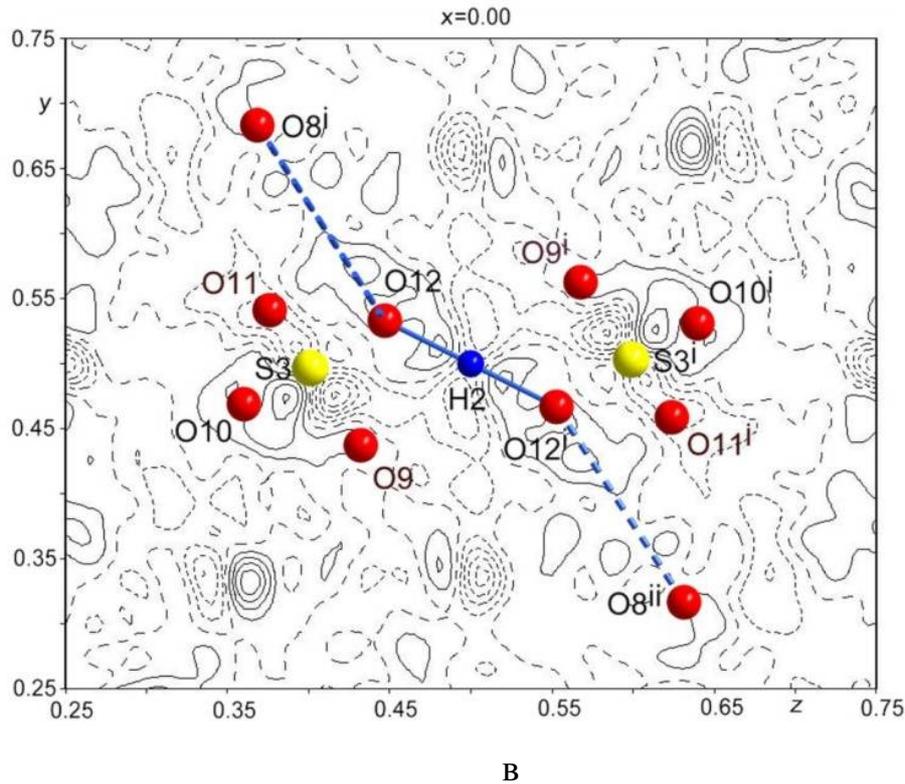


Рисунок 4.9а,б



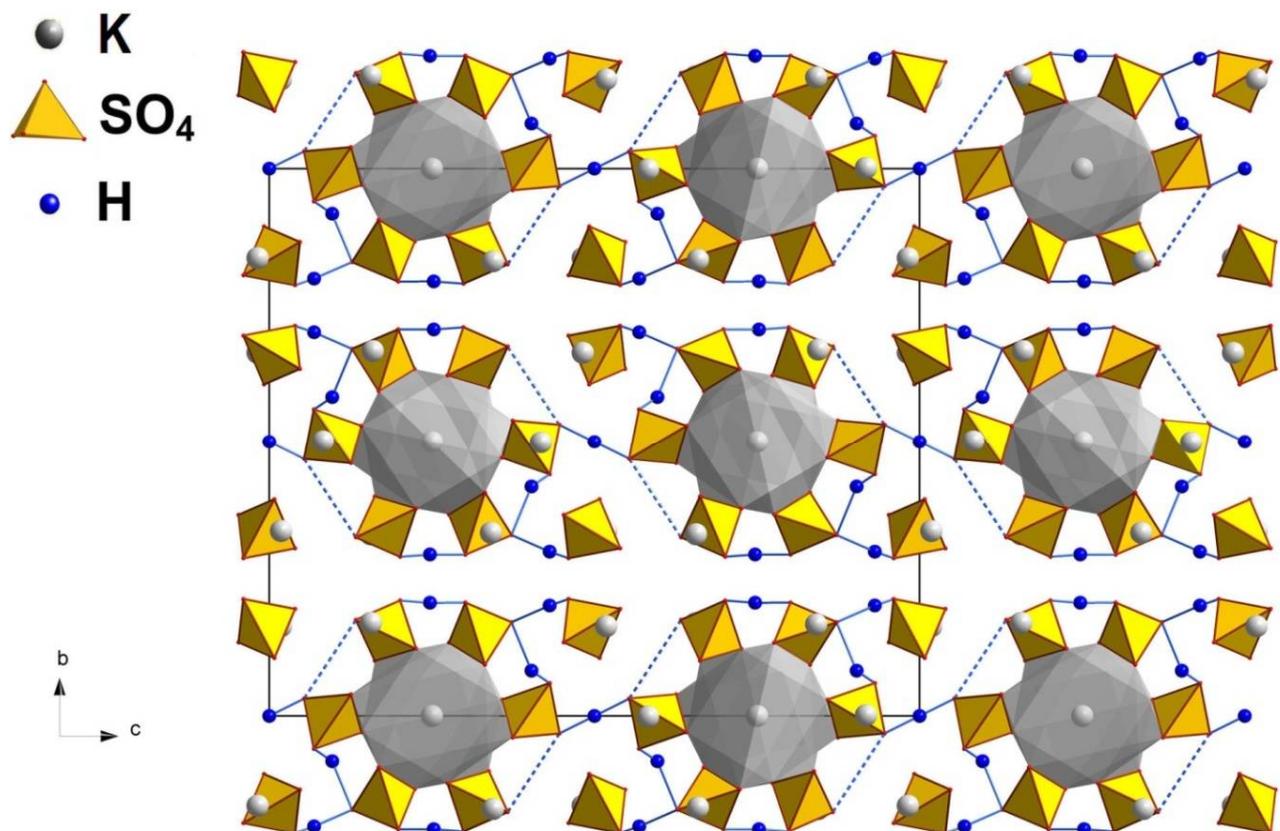
**Рисунок 4.9.** Распределение разностной электронной плотности, полученной после уточнения структурной модели: без учета атома H2 (а); атом H2 добавлен в уточнение (б); параметры атомов O уточнены в ангармоническом приближении (в) (шаг изолиний  $0.05 \text{ э/Å}^3$ ). Показаны также проекции позиций H2, S3 и O, расположенных вблизи сечения

Полученные структурные данные показывают, что атом O12, который участвует в водородной связи O12-H2-O12', занимает динамически разупорядоченную позицию и может приближаться к атому O8' (первоначально удаленному на расстояние  $3.453(3) \text{ Å}$ ), формируя водородную связь O12...H...O8' в процессе тепловых колебаний. Таким образом, появляется возможность образования дополнительных водородных связей и дополнительных позиций для атомов H в высокотемпературной фазе.

Учитывая значительное увеличение уточняемых параметров при переходе к ангармоническому приближению (160 параметров 3-го ранга, 240 параметров 4-го ранга), корреляцию между этими параметрами и невозможность в данной ситуации отобрать физически значимые параметры, заключительные параметры

кристаллической структуры приведены в гармоническом приближении тепловых колебаний атомов кислорода.

На рисунке 4.10 показана структура высокотемпературной фазы кристаллов. Выполненные структурные исследования показывают, что основные изменения в структуре кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при повышении температуры и структурном переходе связаны с диффузией кристаллизационной воды. В низкотемпературной фазе молекула  $H_2O$ , координированная атомами O из четырех разных тетраэдров  $SO_4$ , уже при низких температурах колеблется в полости, образованной этими тетраэдрами  $SO_4$ . При повышении температуры слабые водородные связи, связывающие кристаллизационную воду, разрываются, и вода диффундирует из кристалла.



**Рисунок 4.10.** Атомная структура суперионной фазы кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8$

Важной особенностью исследуемых кристаллов является то, что в отсутствие кристаллизационной воды меняется система водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , ранее связанными с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 4.7). В структуре регистрируется динамическое разупорядочение атомов O, свидетельствующее о реориентационных движениях тетраэдров  $\text{SO}_4$ , приводящее к появлению новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов водорода - формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно в результате диффузии молекул воды в высокотемпературной фазе освобождается дополнительная позиция, которую могут занимать атомы K, и в направлении оси  $a$  формируется канал с позициями K5 и K6 с неполной заселенностью. Анализ тепловых колебаний атомов K5 и K6 выявил выраженную анизотропию: тепловые колебания происходят главным образом вдоль оси  $a$ .

Оптические наблюдения при повышении температуры позволили зарегистрировать дегидратацию монокристаллов: при формировании новой высокотемпературной фазы кристалла отчетливо наблюдаются пузырьки выделяемой воды (рисунок 4.2в). Кроме того, диффузия воды вызывает изменения ориентации основной части мозаичных блоков образца, что проявляется в изменении его цвета (рисунок 4.2г).

С диффузией кристаллизационной воды из образцов при повышении температуры связана наблюдаемая температурная зависимость параметров элементарной ячейки (рисунок 4.6): перед переходом в новую фазу наблюдается скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на  $\approx 3.3\%$ . С выходом кристаллизационной воды из объема кристалла связаны и аномалии проводимости, наблюдаемые в диапазоне температур 360-390 К при различных скоростях нагрева (рисунок 4.1). Таким образом, при повышении температуры и структурном переходе изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула кристаллов после перехода  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ .

Полученные структурные данные позволяют сделать вывод, что повышение температуры приводит к диффузии воды из кристалла, формированию новой

разупорядоченной системы водородных связей и одновременно формированию каналов для возможного движения ионов  $K^+$  при наложении электрического поля, что и обуславливает появление высокой проводимости. Причем каналы возможного движения ионов калия ориентированы вдоль направления  $a$ , а в перпендикулярном направлении проводимость должна обеспечиваться только подвижными протонами динамически разупорядоченной сетки водородных связей. В этом заключается уникальность кристаллов - в проводимость наряду с протонами вносят вклад и ионы  $K$ , причем в проводимость только вдоль одного направления [A24]. Учитывая разное количество ионов калия и протонов на одну элементарную ячейку, проводимость должна быть анизотропной, что и наблюдается при измерениях.

При охлаждении кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8$  образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами  $SO_4$  существенно затрудняют обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до низких температур (рисунок 4.1б).

### **4.3. Влияние катионного замещения на структурные фазовые переходы в кристаллах $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$**

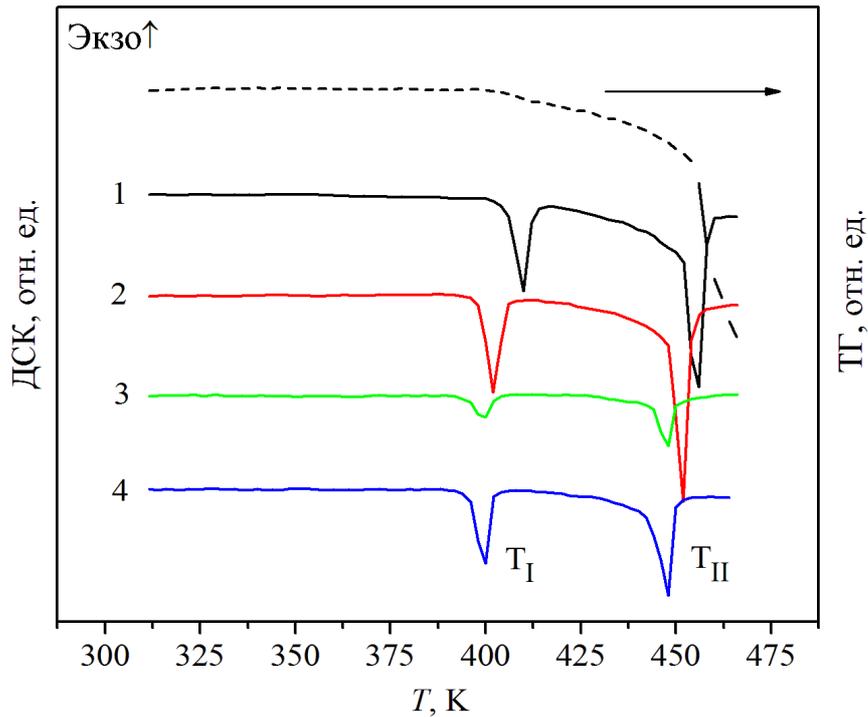
#### **4.3.1. Получение и свойства монокристаллов**

При изучении водно-солевой системы  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  было обнаружено, что в зависимости от соотношений компонент в исходном растворе выращенные монокристаллы отличаются по габитусу и химическому составу, определенному с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа [A14]. Как показали в дальнейшем структурные исследования, кристаллы, выращенные из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 6:4 - 4:6$ , отличаются по структурному типу от исходных соединений и имеют химическую формулу  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Получение кристаллов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

предоставило возможность сравнить их структуру и свойства с кристаллами  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

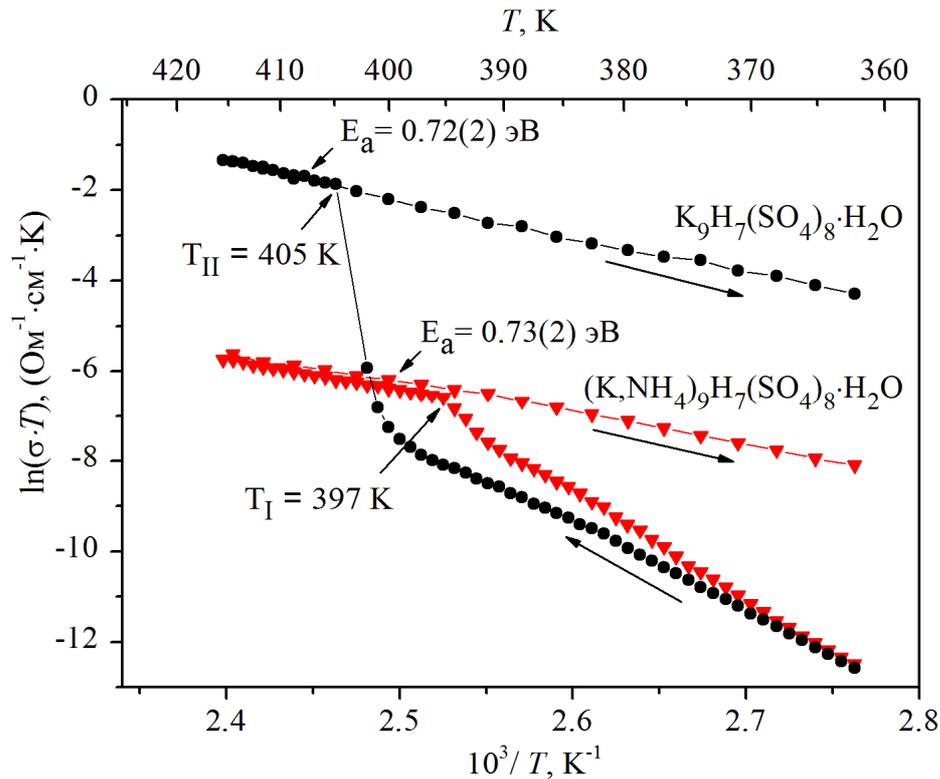
Также как и кристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , монокристаллы  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  растут в виде иголок. Для изучения поведения кристаллов при изменении температуры достаточно эффективными могут быть наблюдения с использованием поляризационного микроскопа. Для исследований были отобраны три монокристалла  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , полученные из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 6:4$  (образец 2); 1:1 (образец 3); 4:6 (образец 4), и один монокристалл  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  (образец 1). В кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при температуре 405 К происходит структурный переход, сопровождающийся потерей кристаллизационной воды: в процессе перехода образцы мутнеют, и можно наблюдать выделение воды из их объема [A22]. Проведенные исследования в поляризованном свете в интервале температур 295 - 420 К показали аналогичное поведение образцов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [A25]. При этом было отмечено, что в образцах  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  прохождение фазового фронта наблюдается на 9 – 12 К ниже, т.е. с ростом концентрации аммонийных групп температура структурного перехода снижается.

Методом ДСК в интервале температур 275 – 520 К были проведены измерения тепловых свойств монокристаллических образцов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  (образцы 2, 3 и 4), а также кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  (1) для сравнения (рисунке 4.11). Скорость изменения температуры составляла 2 К/мин. Для всех исследуемых образцов на кривых ДСК наблюдаются две эндотермические аномалии при  $T_I$  и  $T_{II}$ . Тепловой эффект при  $T_I$  в кристалле  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  соответствует структурному переходу, исследованному ранее [A22]. Учитывая близкие параметры аномалий, одинаковый габитус выращенных кристаллов, можно предположить аналогичные особенности структурного перехода в монокристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . При температуре  $T_{II}$  во всех образцах наблюдаются сопровождающиеся существенной потерей массы процессы дегидратации/разложения.



**Рисунок 4.11.** Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученных из растворов с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 6:4$  (2); 1:1 (3); 4:6 (4), и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1)

Методом импедансной спектроскопии были выполнены исследования диэлектрических свойств монокристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур до 420 К [A25]. Для измерений необходимы достаточно крупные монокристаллические образцы, тогда так как кристаллы растут в виде тонких иголок. Отобранный для проведения измерений монокристаллический образец  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  был получен из раствора с соотношением  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 6:4$ . Измерения проведены в направлении перпендикулярном игле. Кристаллы нагревали с шагом 1 К и выдерживали определенное время для стабилизации температуры. Полученные температурные зависимости проводимости  $\sigma_{dc}$  представлены на рисунке 4.12.



**Рисунок 4.12.** Температурные зависимости проводимости монокристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  (направления изменения температуры указаны стрелками)

Проводимость монокристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  до  $\approx 380$  К близка по значениям, несколько выше в кристаллах с замещением калия на аммоний. При низких температурах процесс проводимости обусловлен дефектами кристаллической структуры [6]. Можно предположить более высокую концентрацию дефектов в кристаллах  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к отличающемуся температурному поведению. При температурах  $T_I \approx 397$  К и  $T_{II} \approx 405$  К в кристаллах  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  наблюдается повышение проводимости до значений  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $4 \cdot 10^{-4}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  соответственно. Эти аномалии соответствуют структурному переходу.

Энергия активации проводимости высокотемпературных фаз для кристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  равна 0.73(2) эВ и 0.72(2) эВ, что согласуется с типичными значениями энергии активации для кристаллов-суперпротонов - 2.5 – 0.25 эВ [6]. Равные значения энергии активации говорят

об одинаковых путях миграции ионов (соответствуют потенциальным барьерам в одном структурном типе). При исследовании кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  был сделан вывод, что в проводимости участвуют два типа носителей заряда: протоны и ионы калия [A22]: ионы калия имеют возможность перемещаться по образовавшимся в высокотемпературной фазе каналам, а протоны двигаются по динамически разупорядоченной сетке водородных связей. Проводимость высокотемпературной фазы кристалла  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  на несколько порядков ниже (рисунок 4.12), хотя при наличии дополнительных протонов групп  $NH_4$  можно было бы ожидать ее увеличение. Разница в величине проводимости близких по структуре кристаллов с одинаковой энергией активации проводимости свидетельствует о том, что подвижность носителей заряда в кристаллах  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  значительно ниже, чем в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

#### 4.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Для определения атомной структуры кристаллов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  были отобраны два монокристаллических образца 1 и 2, полученные из раствора с соотношением  $K : NH_4 \approx 6:4$  [A25]. В процессе уточнения структурной модели образца 1 были обнаружены некоторые особенности, потребовавшие более тщательного рассмотрения, и для исключения влияния качества образца на структурные данные были проведены исследования дополнительно образца 2. В таблице D9 приложения D приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

Для уточнения структурных параметров кристалла в качестве исходных данных были взяты координаты базисных атомов структуры кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  из [A22]. Уточнение структурной модели с учетом атомов водорода привело к факторам  $R_1/wR_1 = 0.037/0.043$  и  $R_2/wR_2 = 0.032/0.038$  для образцов 1 и 2 соответственно.

Вычисленные на этом этапе распределения разностной электронной плотности для обоих образцов выявили отрицательные пики вблизи атомов К, обусловленные, вероятно, неучтенным в структурной модели замещением атомов К группами  $\text{NH}_4$ . Для определения количества азота в образцах  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$  было проведено уточнение заселенности всех позиций атомов калия независимо друг от друга, выявившее отклонения от  $q = 1$  только для позиций К4, К5, К7 и К9. Для наиболее эффективной оценки было выполнено пошаговое «сканирование» заселенности этих позиций  $\text{K4}(q_{\text{K4}} + q_{\text{N4}})$ ,  $\text{K5}(q_{\text{K5}} + q_{\text{N5}})$ ,  $\text{K7}(q_{\text{K7}} + q_{\text{N7}})$  и  $\text{K9}(q_{\text{K9}} + q_{\text{N9}})$ . Для обоих образцов заселенности позиций К4, К5, К7 и К9 составили:  $q_{\text{K4}}$  и  $q_{\text{N4}} - 0.95(1)$  и  $0.05(1)$ ;  $q_{\text{K5}}$  и  $q_{\text{N5}} - 0.92(1)$  и  $0.08(1)$ ;  $q_{\text{K7}}$  и  $q_{\text{N7}} - 0.95(1)$  и  $0.05(1)$ ;  $q_{\text{K9}}$  и  $q_{\text{N9}} - 0.83(1)$  и  $0.17(1)$ . Подключение в уточняемую структурную модель атомов азота (с учетом заселенности) снизило  $R$ -факторы для образцов 1 и 2 до значений  $R_1/wR_1 = 0.032/0.037$  и  $R_2/wR_2 = 0.028/0.031$  соответственно. Полученные структурные параметры показали в исследуемых образцах замещение  $\approx 4\%$  атомов калия аммонием (1.40(2) атома азота на одну ячейку), и при этом наибольшее количество азота обнаружено в позиции К9. Полученные величины заселенности являются, в некоторой степени, оценочными, поскольку в уточняемой модели не были учтены атомы водорода аммонийных групп, но однозначно свидетельствуют о замещении части атомов калия аммонием.

Вычисленные по полученным структурным параметрам распределения разностной электронной плотности вблизи атомов калия не выявили каких-либо существенных особенностей для обоих образцов 1 и 2. Однако вблизи позиций кислорода наблюдались положительные пики. Для выявления возможного разупорядочения этих позиций к уточнению были подключены ангармонические параметры тепловых колебаний. Подключение ангармонических параметров 4-го порядка привело к снижению  $R$ -факторов до значений  $R_1/wR_1 = 0.024/0.027$  для образца 1 и  $R_2/wR_2 = 0.020/0.021$  для образца 2 и остаточной электронной плотности на уровне фона. Наблюдаемое отклонение параметров от гармонического приближения указывает на разупорядочение позиций кислорода

при замещении атомов К группами  $\text{NH}_4$ . Но учитывая значительное увеличение числа параметров при переходе к ангармоническому приближению, их корреляцию и невозможность отобрать физически значимые параметры, заключительные параметры структуры приведены в гармоническом приближении тепловых колебаний атомов кислорода.

Сходство распределений разностной электронной плотности и уточненных структурных параметров для обоих образцов 1 и 2 является дополнительным показателем надежности полученной структурной модели. Уточненные координаты и параметры тепловых колебаний атомов структуры кристалла  $(\text{K}_{0.96}(\text{NH}_4)_{0.04})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведены в приложении D в таблице D10, в таблице D11 - основные межатомные расстояния, а таблице D12 - расстояния и углы, характеризующие водородные связи (приведены данные для образца 2, данные для образца 1 совпадают в пределах стандартных отклонений). Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№193167, №431194).

#### 4.3.3. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Проведенные исследования показали, что монокристаллы  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  являются изоструктурными [A25, A26]. Сравнение структурных данных для кристаллов  $(\text{K}_{0.96}(\text{NH}_4)_{0.04})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показало, что во всех тетраэдрах  $\text{SO}_4$  расстояния от атома S до соответствующих атомов O имеют равные значения в пределах погрешности.

Наиболее существенно увеличивается длина связей K–O в координационных полиэдрах атомов K4, K5, K7 и K9:  $\Delta_{\text{K}4} = 0.007(1)$ ,  $\Delta_{\text{K}5} = 0.008(1)$ ,  $\Delta_{\text{K}7} = 0.010(1)$  и  $\Delta_{\text{K}9} = 0.012(1)$  Å (среднее значение), что соответствует частичному замещению атомов калия аммонием в исследуемых кристаллах (таблицы D4 и D11 приложения D). Анализ заселенности позиций K/N показал, что наибольшее количество азота вошло в позицию K9 (рисунок 4.4б). Сравнивая длину связей в координационных полиэдрах K/N, можно видеть, что

координационный полиэдр K9 является наибольшим, поэтому позиция K9 является наиболее предпочтительной для замещения группами NH<sub>4</sub>.

Проведенные исследования тепловых, диэлектрических и оптических свойств образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O показали, что при отличии температуры структурного перехода на ~10 град. величина проводимости в кристаллах отличается на два порядка (рисунок 4.12). Наибольшее количество азота замещает калий в позиции K9, которая формирует каналы в структуре, чередуясь с молекулой H<sub>2</sub>O. При повышении температуры молекулы воды диффундируют из кристалла, освобождая дополнительные позиции для ионов в каналах. В случае кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O каналы занимают только атомы калия. В случае кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O каналы частично заполнены группами NH<sub>4</sub>. Аммонийные группы, образуя водородные связи с окружающими каналы тетраэдрами SO<sub>4</sub>, препятствуют перемещениям ионов K<sup>+</sup> в канале и одновременно реориентационным движениям тетраэдров SO<sub>4</sub> при формировании динамической сетки водородных связей, что приводит к снижению проводимости. Таким образом, полученные данные для кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O подтверждают косвенным образом участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

#### 4.4. Заключение к Главе 4

Проведены структурные исследования кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, первого представителя семейства M<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(AO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·xH<sub>2</sub>O, и установлены изменения структуры, происходящие в этих кристаллах при повышении температуры.

С использованием рентгеновского и синхротронного излучения получены данные о структуре низкотемпературной фазы кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, локализованы атомы водорода и установлены водородные связи [A20, A22]. Показано, что обнаруженные методами ЯМР реориентационные движения молекулы H<sub>2</sub>O обусловлены геометрией ее окружения: формированием двумя атомами H слабых водородных связей с окружающими атомами кислорода из

четырёх тетраэдров  $\text{SO}_4$ . В структуре кристаллов обнаружены «каналы», расположенные параллельно оси  $a$  и формируемые молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и атомами  $\text{K}$ .

Проведены структурные исследования кристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при повышении температуры по экспериментальным данным с использованием рентгеновского и синхротронного излучения. Определена структура высокотемпературной суперионной фазы, включая атомы водорода [A21, A22]. Установлено, что основные изменения в структуре кристаллов при повышении температуры связаны с диффузией кристаллизационной воды. При повышении температуры слабые водородные связи, связывающие кристаллизационную воду, разрываются, и вода диффундирует из кристалла - при повышении температуры изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула кристаллов после структурного перехода  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ . В отсутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  изменяется система водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , ранее с ними связанными. В структуре регистрируется разупорядочение атомов  $\text{O}$  тетраэдров  $\text{SO}_4$ , сопровождающееся появлением новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов  $\text{H}$  - формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно вдоль направления  $a$  образуются каналы с позициями калия с неполной заселенностью и выраженной анизотропией тепловых колебаний атомов. Формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов  $\text{H}$  и каналов для возможного движения атомов  $\text{K}$  обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах. При охлаждении кристаллов образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  существенно затрудняют обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до низких температур.

Проведены исследования кристаллов  $(\text{K}, \text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , выращенных в системе  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ , и установлена их изоструктурность соединению  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [A25]. Для кристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{K}, \text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показана взаимосвязь их состава, структуры и свойств: появление дополнительных водородных связей групп  $\text{NH}_4$ , блокирующих каналы

с ионами  $K^+$ , приводит к уменьшению проводимости на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов  $K^+$  и участии двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов. Установленные в кристаллах  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  структурные механизмы, обуславливающие высокую проводимость, отличаются существенным образом от обнаруженных в других кристаллах-суперпротониках [A24].

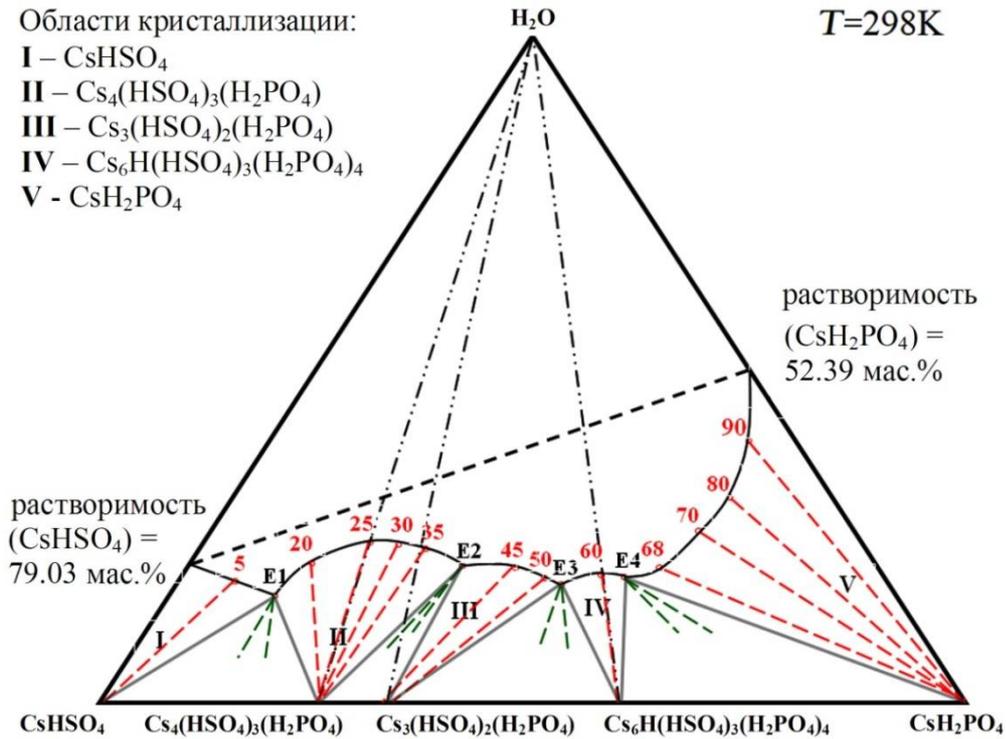
## ГЛАВА 5.

### Исследование структуры и фазовых переходов в кристаллах смешанных сульфатов-фосфатов цезия

#### 5.1. Получение и свойства кристаллов сульфатов-фосфатов цезия

Наряду с исследованиями физико-химических свойств известных кристаллов, ведется активный поиск новых суперпротонных материалов в системах с частичным замещением атомов (в том числе в катионной подрешетке), в смешанных системах  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ , где  $MI, MII = K, Rb, Cs, NH_4, Na$ ,  $AO_4 = (SO_4, HPO_4), (SeO_4, HPO_4), (SO_4, HAsO_4), (SeO_4, HAsO_4)$  [например, 230-249]. В ряде работ была показана возможность получения в композитных системах материалов с улучшенными характеристиками – с более высокой проводимостью, с более низкими температурами фазового перехода, повышенной термической стабильностью, механической прочностью [например, 250-253].

Одной из перспективных групп кристаллического семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ , как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных исследований, являются кристаллы водно-солевой системы  $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$ . Первые попытки исследования этой системы были предприняты в конце 90-х годов и были направлены на поиск новых протонных проводников с высокой стабильностью суперпротонной фазы, как у кристаллов  $CsHSO_4$ , и высокой проводимостью, как у кристаллов  $CsH_2PO_4$ . Систематические исследования системы  $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$  ранее не проводились, поэтому с целью ее изучения были построены диаграммы состояний при различных температурах (рисунок 5.1) [В.А. Коморников, Г.В. Зими́на, 254]. В результате проведенных исследований были синтезированы смешанные сульфаты-фосфаты цезия  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  и обнаружено новое соединение  $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$  [254, A27-A29].



**Рисунок 5.1.** Взаимодействия компонентов в системе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  -  $\text{CsHSO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  при 298 К [A27]

Кристаллы  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  были выращены из водных растворов методом управляемого снижения температуры насыщенного раствора [A27]. Растворы для кристаллизаций готовились из реактивов  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Соединение  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  является конгруэнтно растворимым, существует в широкой области температур и хорошо кристаллизуется из растворов, состав которых близок к линии изотермического упаривания, т.е. вблизи соотношения  $\text{CsHSO}_4 : \text{CsH}_2\text{PO}_4$  равного 3:1. В отличие от него соединение  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  является инконгруэнтно растворимым и существует в ограниченной области температур (298 – 313 К). При выращивании этого соединения методом управляемого снижения температуры необходимо ограничиться значением 313 К в качестве верхнего температурного предела и соотношением компонентов  $\text{CsHSO}_4 : \text{CsH}_2\text{PO}_4 \approx 1:1$ . При более высокой температуре из подобного раствора кристаллизуется соединение  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  [A27].

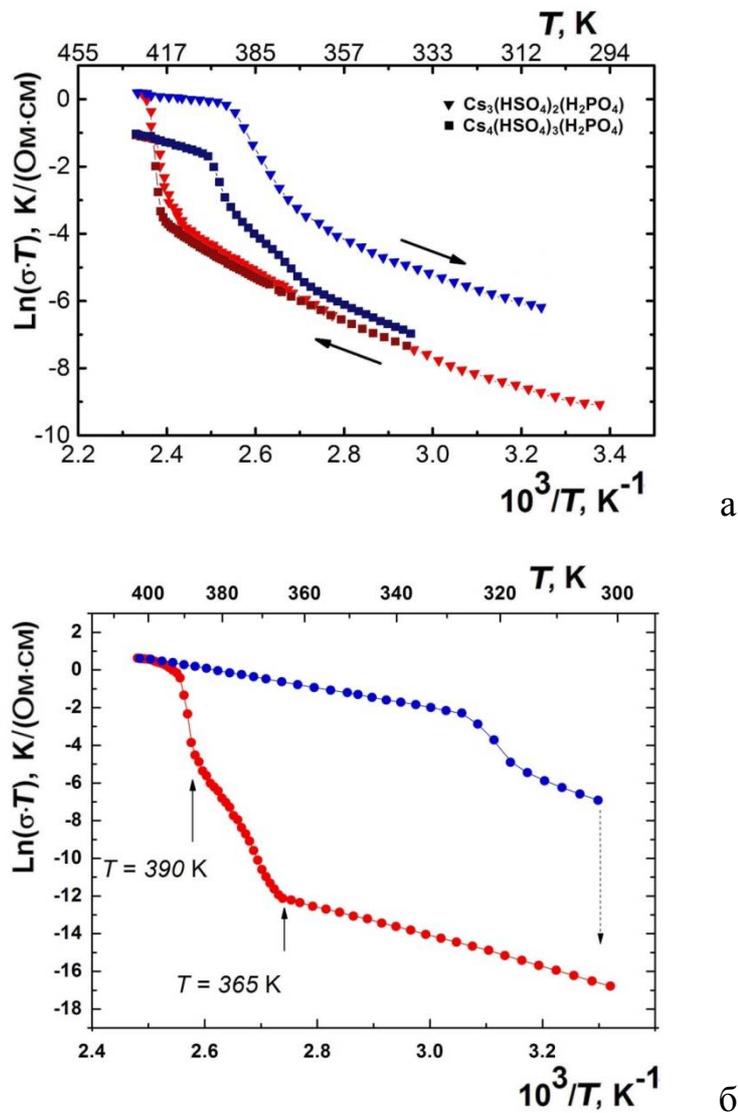
Для кристаллизации образцов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  были применены два метода: метод изотермического упаривания из первоначально ненасыщенных растворов и метод управляемого снижения температуры насыщенных водных растворов. Методом изотермического упаривания получают, как правило, небольшие монокристаллы, которые затем используют в качестве затравочных для метода снижения температуры, если необходимо получить образцы большего размера. Соединение  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  является конгруэнтно растворимым, что позволяет получать монокристаллы методом изотермического упаривания в широком диапазоне температур. Из раствора с соотношением  $\text{CsHSO}_4 : \text{CsH}_2\text{PO}_4$  равным 2:3 монокристаллы можно получать в температурном интервале от 298 до 348 К как методом изотермического упаривания, так и снижением температуры. Выращенные монокристаллы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  имеют внешнюю огранку (габитус), которую можно описать как тригонитетраэдр (пирамидальный тетраэдр), что указывает на кубическую симметрию [A27].

По методике, приведенной в работе [254], химическим анализом на группы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  был предварительно определен состав монокристаллов:  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [A30],  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [A31] и  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  [A28] (при дальнейших исследованиях кристаллов методом структурного анализа установлена химическая формула  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  [A29]).

Данные о химическом составе монокристаллов были получены также методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDXS) с использованием растрового сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI, США) с рентгеновским Si-Li детектором EDAX (EDAX Inc., США) при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ в условиях высокого вакуума. Для расчета элементного состава использовалась программа расчета EDAX с поправками на атомный номер, поглощение и флюоресценцию. Спектры были получены со свежих сколов монокристаллов без дополнительной подготовки поверхности. Изучение химического состава трех соединений показало, что соотношения Cs:S:P равны 11.4:7.6 :3.8, 11.1:10.0:3.5, 21.6:11.7:16.5 ат. %, что

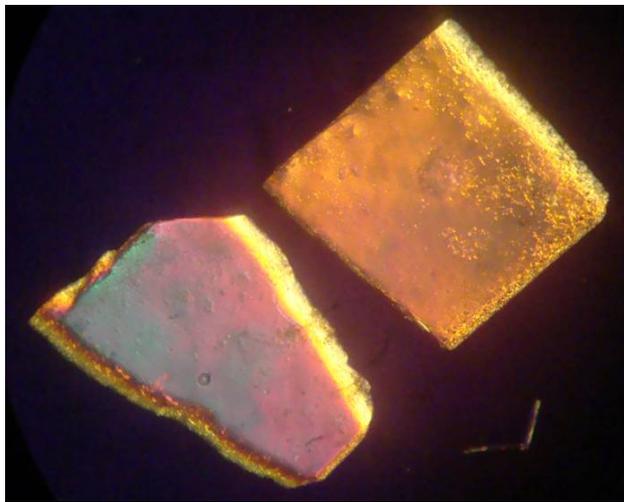
очень близко к соотношениям 12:8:4, 12:9:3, 24:12:16 для  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  соответственно.

Для исследования свойств были выращены крупные оптически прозрачные монокристаллы. Переход в состояние с высокой проводимостью зарегистрирован в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  при  $T \approx 411$  и  $409$  К соответственно методом импедансной спектроскопии (рисунок 5.2а) [A28]. Кристаллы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  переходят в суперпротонную фазу при более низкой температуре  $\approx 390$  К, и при охлаждении суперпротонная фаза сохраняется достаточно долго без существенного снижения проводимости (рисунок 5.2б).

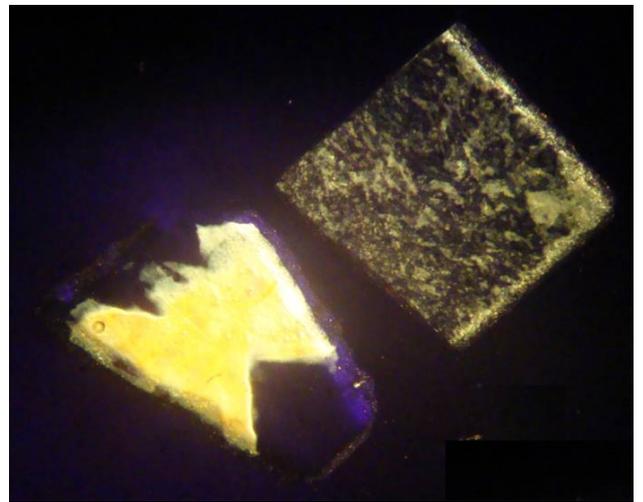


**Рисунок 5.2.** Проводимость монокристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (а) и  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  (б) (измерения на частоте 1 МГц со скоростью нагрева 0.5 К/мин (а) 0.1 К/мин (б))

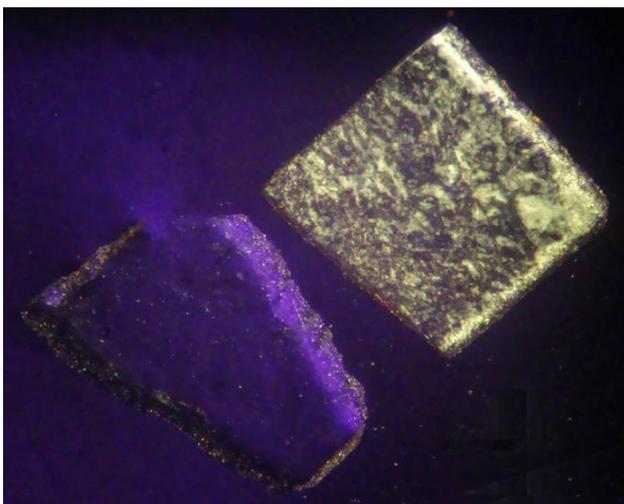
Для исследований оптических свойств образцов, как и вышеупомянутых в других главах кристаллов, также была использована установка, реализованная на базе поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111. Для проведения исследований образцы вырезали в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин. На рисунке 5.3 показаны микрофотографии монокристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  в поляризованном свете при температурах 329, 411, 424 и 448 К (полученные в режиме стабилизации температуры). Проведенные исследования подтвердили, что структурный фазовый переход в этих кристаллах начинается при  $T \approx 411$  и 409 К соответственно [А32].



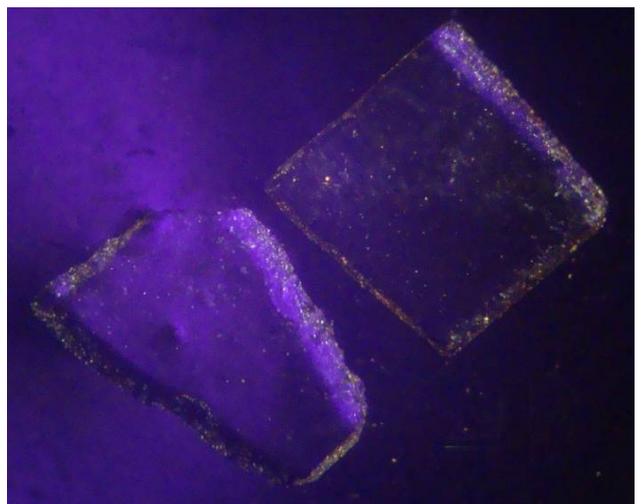
а



б



в

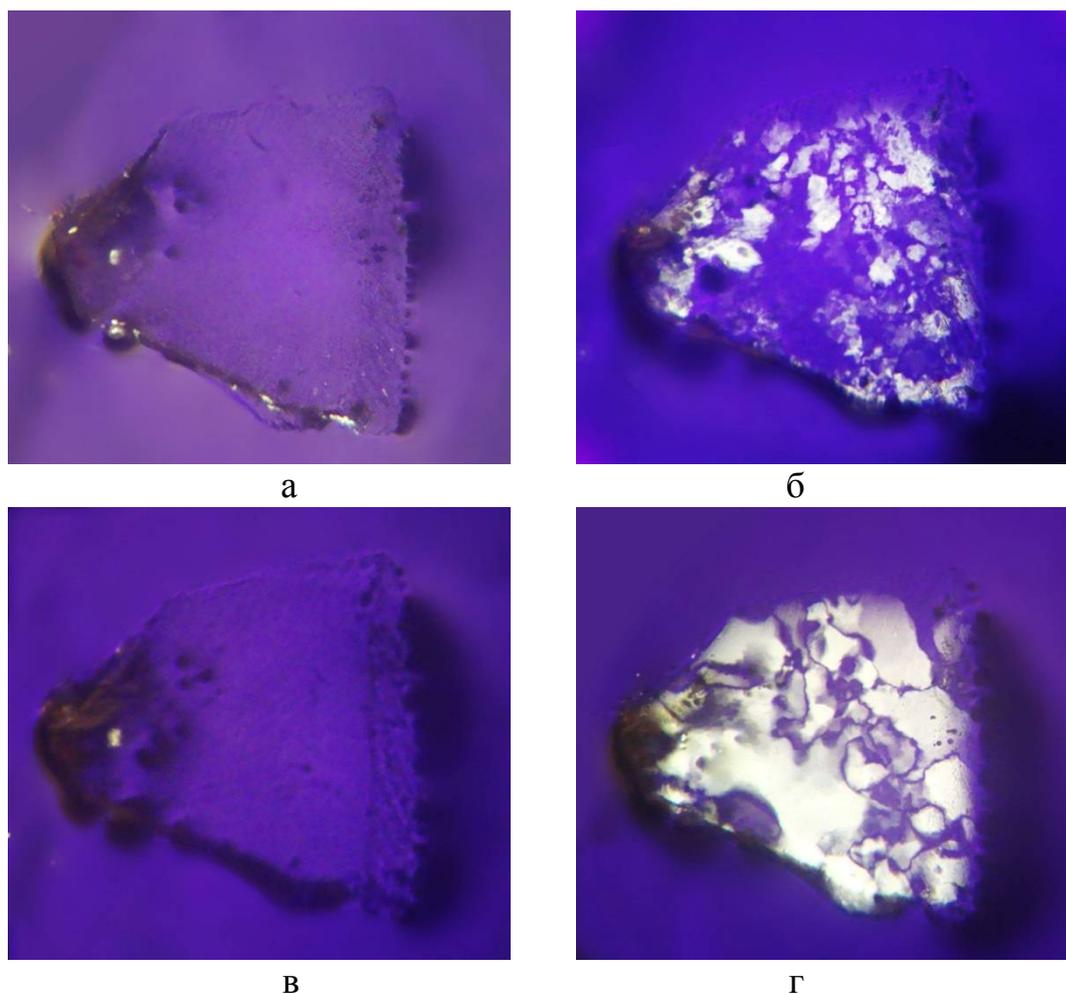


г

**Рисунок 5.3.** Микрофотографии монокристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  (слева) и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  (справа) при 329 К (а); 411 К (б); 424 К (в); 448 К (г)

В кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  движение фазового фронта начинается от границ образца в объем, и при поддержании температуры, при которой зарегистрировано появление новой фазы, образец полностью переходит в эту оптически изотропную фазу. В кристаллах  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  при 409 К в разных местах по объему начинают появляться мелкие домены новой фазы, и при  $\approx 448$  К наблюдается переход в оптически изотропную фазу.

Исследования кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии, методом импедансной спектроскопии и наблюдения в поляризованном свете в диапазоне температур 295 - 415 К показали наличие двух аномалий при  $T_I \approx 365$  К и  $T_{II} \approx 390$  К [A28]. На рисунке 5.4 показаны микрофотографии монокристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  в поляризованном свете при температурах 300, 389 и 394 К и после охлаждения при 306 К.



**Рисунок 5.4.** Микрофотографии монокристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  при температурах 300 К (а), 389 К (б), 394 К (в) и после охлаждения при 306 К (г)

При комнатной температуре кристаллы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  находятся в фазе, которая является оптически изотропной, что подтверждает вывод о кубической симметрии. При температуре  $T_I \approx 378$  К в кристаллах наблюдается формирование доменной структуры, а затем при температуре  $T_{II} \approx 394$  К наблюдается переход образцов в высокотемпературную оптически изотропную фазу. Следует отметить, что при проведении экспериментов не наблюдалось потери веса образцов до достигнутой температуры 415 К.

## 5.2. Структура кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  были проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором и на дифрактометре CAD-4F фирмы Enraf-Nonius с точечным детектором при комнатной температуре. В таблице 5.1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структуры двух монокристаллических образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Образцы предварительно были обработаны для придания им сферической формы.

Для первого образца  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  экспериментальные данные были получены на дифрактометре Xcalibur S и обработаны с помощью программы *CrysAlis* [229]. Для однозначного определения пространственной группы и структуры кристаллов были получены экспериментальные данные также для второго образца  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  на дифрактометре CAD-4F. Предварительно проведенные исследования на дифрактометре CAD-4F отобранных дифракционных отражений подтвердило монодоменность образца. При сборе данных интенсивность контрольных отражений проверялась каждый час, а ориентация образца через каждые 200 отражений, т.к. время сбора данных было существенно больше, чем при использовании двумерного CCD-детектора. Учет фона был проведен с использованием программного обеспечения дифрактометра CAD-4F.

**Таблица 5.1.** Основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структуры монокристаллов смешанных сульфатов-фосфатов цезия

Химическая формула	$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$		$\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$	
Химическая формула суммарная	12Cs 16H 8(SO <sub>4</sub> ) 4(PO <sub>4</sub> )		12Cs 15H 9(SO <sub>4</sub> ) 3(PO <sub>4</sub> )	24Cs 48H 12(SO <sub>4</sub> ) 16(PO <sub>4</sub> )	
<i>T</i> , К	293	293	293	290	273
Размер образца, мм	Образец 1 <i>d</i> =0.19	Образец 2 <i>d</i> =0.23	<i>d</i> =0.24	Образец 1 0.22×20×20	Образец 2 0.20×18×16
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 4		Моноклинная, <i>C2/c</i> , 3	Кубическая, $\bar{I}43d$ , 4	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	19.752(3), 7.854(1), 9.061(1)	19.824(4), 7.859(1), 9.047(1)	19.945(2), 7.8565(5), 8.995(1)	14.5399(1)	14.4758(2)
$\beta$ , град	100.22(1)	100.20(1)	100.12(1)		
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1383.3(3)	1387.2(2)	1387.5(2)	3073.85(1)	3033.38(7)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.311	3.302	3.301	3.191	3.236
Дифрактометр	Xcalibur S	CAD-4F	Xcalibur S	Синхротрон, Huber	
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.7107			0.696	0.699
μ, мм <sup>-1</sup>	8.33	8.31	8.31	8.17	7.25
Тип сканирования	ω	ω/2θ	ω	ω	ω
Учет поглощения; <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.321, 0.347	0.257, 0.284	0.483, 0.532	-	
θ <sub>max</sub> , град	37.94	36.93	73.13	31.03	26.33
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-33≤ <i>h</i> ≤32, -13≤ <i>k</i> ≤13, -15≤ <i>l</i> ≤15	-31≤ <i>h</i> ≤32, -12≤ <i>k</i> ≤13, 0≤ <i>l</i> ≤14	-52≤ <i>h</i> ≤53, -20≤ <i>k</i> ≤20, -23≤ <i>l</i> ≤22	-19≤ <i>h</i> ≤19, -21≤ <i>k</i> ≤21, -20≤ <i>l</i> ≤20	-18≤ <i>h</i> ≤17, -18≤ <i>k</i> ≤18, -18≤ <i>l</i> ≤18
Число отражений: измеренных / независимых с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> ), <i>R<sub>int</sub></i>	48127/2300, 0.060	7126/2549, 0.042	62183/2258, 0.031	23216/851, 0.035	33147/528, 0.078
Метод уточнения, весовая схема	МНК по <i>F</i> , $w=1/(\sigma^2(F)+0.0001 F)^2$				
Число уточняемых параметров	106	106	105	47	46
Учет экстинкции, коэффициент (изотропн., тип 1 [85])	0.21(1)×10 <sup>4</sup>	0.12(1)×10 <sup>4</sup>	0.13(1)×10 <sup>4</sup>	9.1(2)×10 <sup>4</sup>	7.4(1)×10 <sup>4</sup>
<i>R</i> / <i>wR</i> , <i>S</i>	0.026/0.031, 1.37	0.033/0.040, 2.33	0.022/0.021, 1.08	0.014/0.019, 1.56	0.013/0.016, 1.16
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-0.36/0.54	-0.55/0.71	-0.44/0.34	-0.45/0.61	-0.29/0.44
Программы	<i>CrysAlis PRO</i> [229]; <i>JANA 2006</i> [62]; <i>DIAMOND</i> , Version 3 [34]				

Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений из экспериментальных данных, полученных на дифрактометре CAD-4F, позволил однозначно выбрать пр. гр.  $C2/c$ . Из измеренных 7126 интенсивностей отражений только 36 нарушали закон погасаний и превышали  $3\sigma(I)$ : два отражения  $I_{27,0,0} = 567.3$ ,  $\sigma(I_{27,0,0}) = 23.7$  и  $I_{-10,0,1} = 363.5$ ,  $\sigma(I_{-10,0,1}) = 11.1$  и остальные 34 отражения  $5.5 \leq I \leq 72.6$  (причем симметрично-эквивалентные им отражения имели интенсивности меньше  $3\sigma(I)$ ). Для сравнения – наиболее сильные отражения имели интенсивности больше на три порядка.

Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом поправки на поглощение, кинематического и поляризационного факторов. Модель атомной структуры была получена методом Charge flipping (программа *SUPERFLIP* кристаллографического комплекса *JANA2006* [62]). На первом этапе были локализованы две независимые позиции атомов Cs – Cs1 (4e) и Cs2 (8f), а также два симметрично неэквивалентных тетраэдра  $AO_4$ , в которых позиции A могут занимать или атомы S, или P.

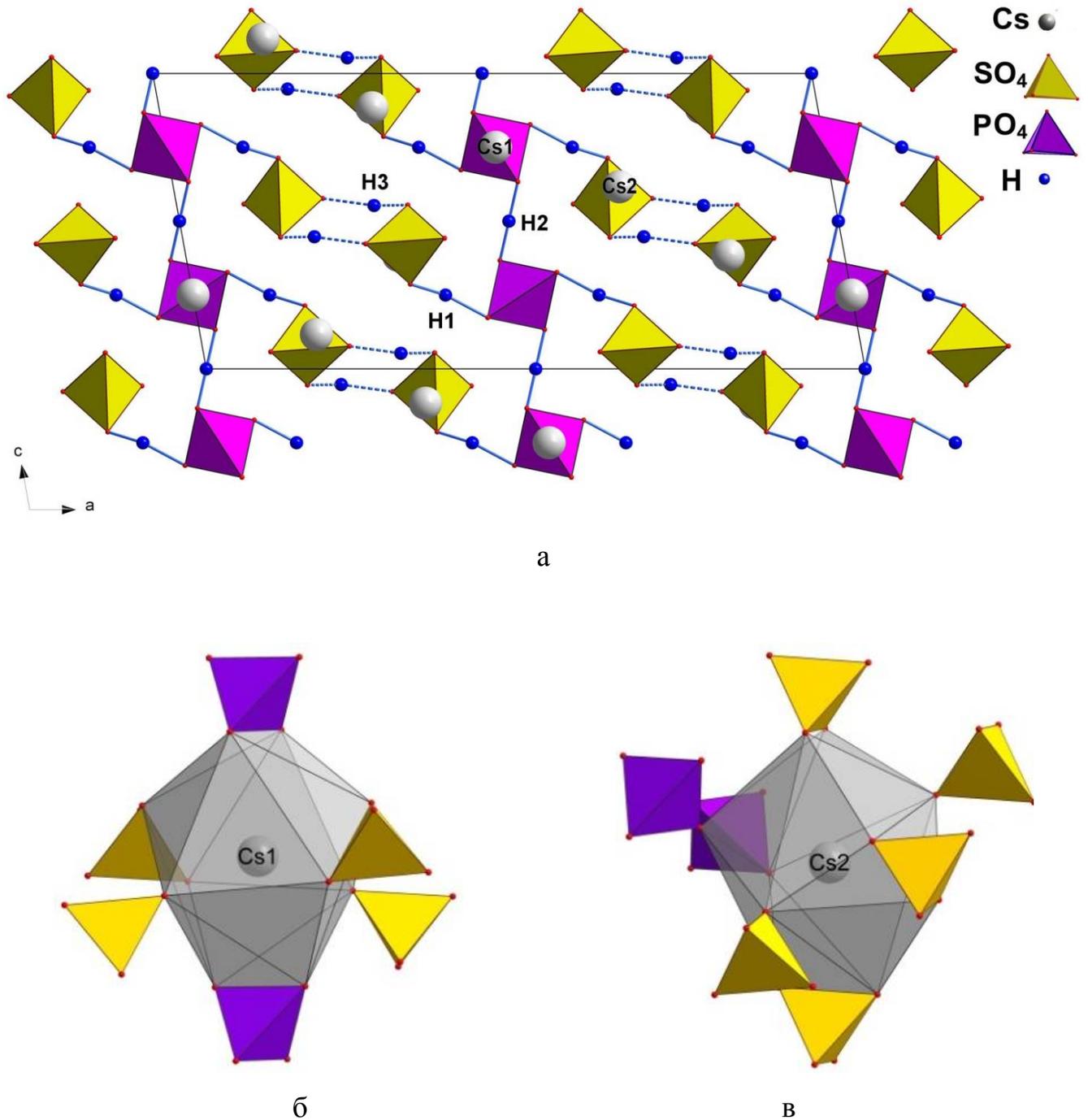
По литературным данным в соединении  $CsHSO_4$  (рисунок 1.20) каждый тетраэдр  $SO_4$  участвует в двух водородных связях, образуя цепочку, и средняя длина связей S-O равна 1.477 Å [102], 1.472 Å [105]. В соединении  $CsH_2PO_4$  (рисунок 1.24) каждый тетраэдр  $PO_4$  участвует в четырех водородных связях, которые формируют 3D-структуру, и средняя длина связей P-O равна 1.526 – 1.537 Å [114, 127, 128, 130]. Сравнение опубликованных данных с полученными межатомными расстояниями в структуре  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  позволило дифференцировать позиции, занимаемые атомами S и P:

S - 8f, средняя длина связей 1.462 Å и 1.469 Å для образцов 1 и 2;

P - 4e, средняя длина связей 1.517 Å и 1.520 Å для образцов 1 и 2.

Уточненные заселенности позиций  $q_S = 0.99(1)$  и  $q_P = 1.02(1)$  подтвердили выводы, и одновременно полученные данные подтвердили химический состав кристаллов. Уточнение параметров базисных атомов структуры без учета атомов водорода привело к факторам  $R/wR = 0.032/0.038$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.28/0.83 \text{ э/Å}^3$

для образца 1 и  $R/wR = 0.042/0.055$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.69/1.54 \text{ э/\AA}^3$  для образца 2. На рисунке 5.5 показана атомная структура кристалла  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , а также координационные полиэдры атомов Cs1 и Cs2.

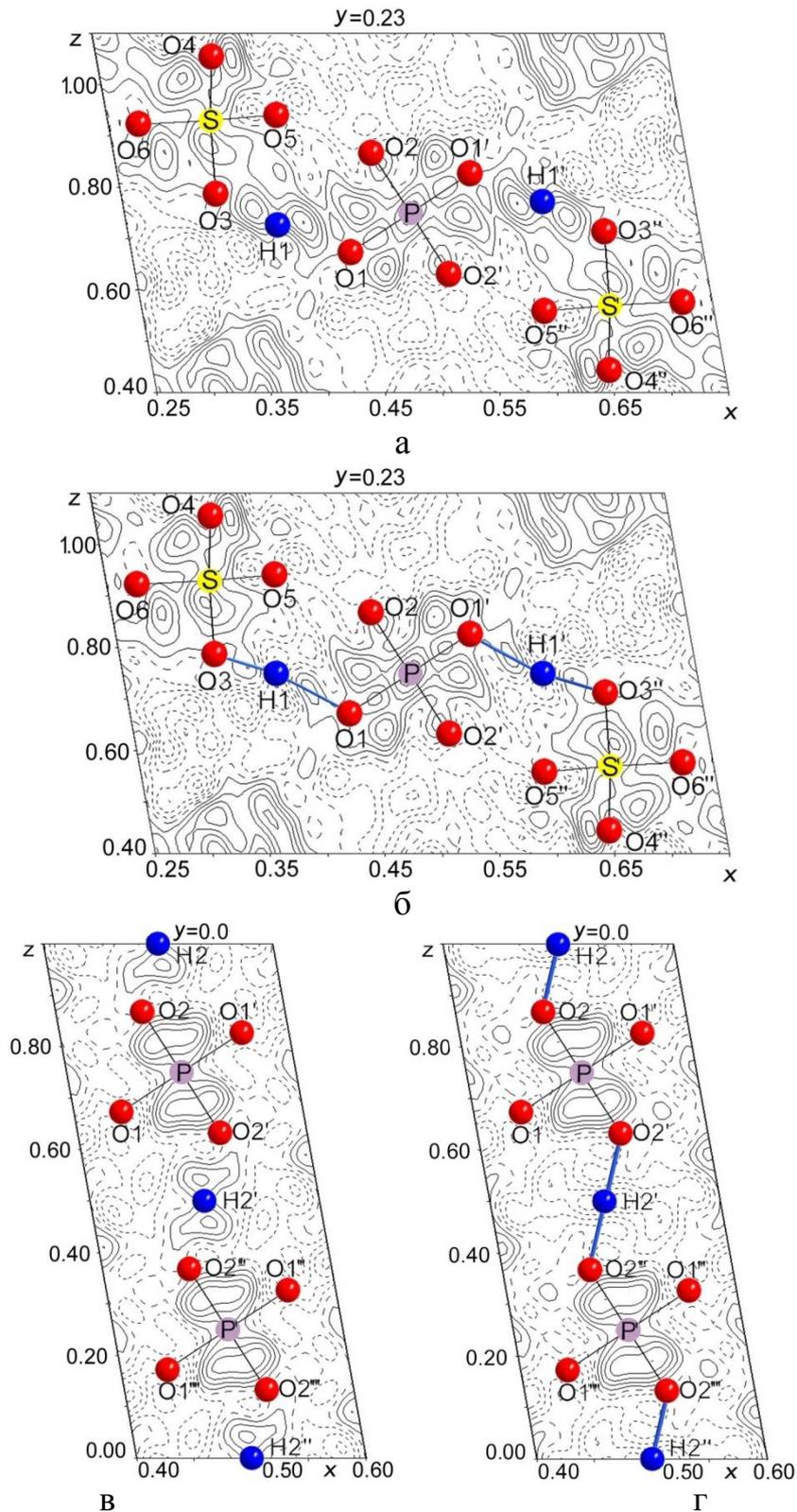


**Рисунок 5.5.** Кристалл  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ : атомная структура (а), и координационные полиэдры атомов Cs1 (б) и Cs2 (в)

Подключение к уточнению ангармонических параметров тепловых колебаний атомов показало наличие отклонения от гармонического приближения только у атома Cs2 ( $\times 10^4$ ):  $C^{113} = 0.9(1)$ ,  $C^{123} = -2.1(2)$ ,  $C^{222} = -1.8(1)$ ,  $C^{223} = -2.2(9)$ ,  $C^{233} = 6.5(9)$ ,  $C^{333} = 2.4(2)$ ,  $D^{1223} = 0.9(2)$ ,  $D^{1233} = -1.3(2)$ ,  $D^{1333} = 5.5(3)$ ,  $D^{2223} = 2.8(7)$ ,  $D^{2233} = -5.0(6)$ ,  $D^{2333} = 9.5(8)$ ,  $D^{3333} = -29(2)$  (величины остальных ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений), что коррелирует с асимметрией его позиции. С учетом ангармонических параметров атома Cs2 были получены факторы  $R/wR = 0.026/0.32$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.36/0.54 \text{ э/\AA}^3$  для образца 1. Для образца 2 ситуация оказалось аналогичной, причем с теми же ангармоническими параметрами с близкими величинами у атома Cs2, и были получены факторы  $R/wR = 0.033/0.041$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.55/0.71 \text{ э/\AA}^3$ .

Химический состав элементарной ячейки кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  можно записать в общем виде как  $12\text{Cs } 16\text{H } 8(\text{SO}_4) 4(\text{PO}_4)$ . Три позиции атомов водорода Н1 ( $8f$ ,  $q = 1.0$ ), Н2 ( $4b$ ,  $q = 1.0$ ), Н3 ( $8f$ ,  $q = 0.5$ ) были установлены на основании анализа расстояний А-О в тетраэдрах и О-О между тетраэдрами  $\text{AO}_4$  ( $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$ ). В результате уточнения координат и тепловых параметров атомов Н по отражениям с  $\sin \theta/\lambda \leq 0.4$  ( $N_{\text{отр.}} = 368$  для образца 1) факторы  $R/wR$  снизились от  $0.019/0.033$  до  $0.017/0.024$ . Полученные параметры атомов Н были использованы для уточнения структурной модели образца 2. Структурные данные показали, что в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  есть три типа водородных связей:

1.  $\text{O3}\cdots\text{H1}\cdots\text{O1}$  - водородная связь между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$ , с двухминимумным потенциалом, о чем свидетельствует распределение разностной электронной плотности вблизи этих атомов (рисунок 5.6а,б) и величины межатомных расстояний;
2.  $\text{O2}\cdots\text{H2}\cdots\text{O2}'$  - водородная связь между тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , с двухминимумным потенциалом (вблизи центра симметрии), о чем свидетельствует распределение разностной электронной плотности вблизи этих атомов (рисунок 5.6в,г) и величины межатомных расстояний;
3.  $\text{O4}\cdots\text{H3}\cdots\text{O6}'$  - слабая водородная связь между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  с разупорядоченной позицией Н3 с заселенностью  $q = 0.5$ .



**Рисунок 5.6.** Распределение разностной электронной плотности в кристалле  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , полученное после уточнения структурной модели без учета атомов H (а, в) и с учетом атомов H (б, г). Сечения проведены через позиции H1 (а, б) и H2 (в, г). Указаны позиции атомов, расположенных вблизи этих сечений. Изолинии проведены через  $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$

По полному набору интенсивностей с учетом атомов водорода  $R$ -факторы составили  $R/wR = 0.026/0.031$  для образца 1 и  $0.033/0.040$  для образца 2 [A30]. Полученные структурные параметры для обоих образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  практически совпадают с учетом стандартных отклонений. Уточненные координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры кристалла  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  для двух образцов приведены в приложении E в таблице E1, в таблице E2 даны основные межатомные расстояния, а в таблице E3 указаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи. Структура кристаллов депонирована в базе данных ICSD (№429151).

На распределении остаточной электронной плотности, полученном после уточнения структурной модели с учетом атомов H, вблизи позиций атомов O наблюдались остаточные пики высотой до  $\approx 0.50 \text{ э}/\text{Å}^3$  для образца 1 и  $\approx 0.70 \text{ э}/\text{Å}^3$  для образца 2, свидетельствующие о наличии разупорядочения (реориентационных колебаний тетраэдров) (рисунок 5.6). Сравнивая параметры атомов кислорода, можно отметить увеличенные параметры тепловых колебаний атомов O4 и O6, участвующих в связи O4...H3...O6' (таблица E1). Это вполне естественно, если учесть характер водородных связей в структуре – разупорядочение атомов H1 и H2 на связях с двухминимумным потенциалом и разупорядочение атома H3 на связях O4...H3...O6' и O4'...H3'...O6. Подключение к уточнению ангармонических параметров атомов O приводит к снижению остаточной электронной плотности, но учитывая резко увеличивающееся количество уточняемых параметров, корреляцию между ними и отсутствие возможности отобрать среди них физически значимые, заключительные параметры атомов O приведены в гармоническом приближении (таблица E1).

### 5.3. Структура кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Рентгеноструктурные исследования монокристалла  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором при комнатной температуре [A31]. В таблице 5.1 приведены

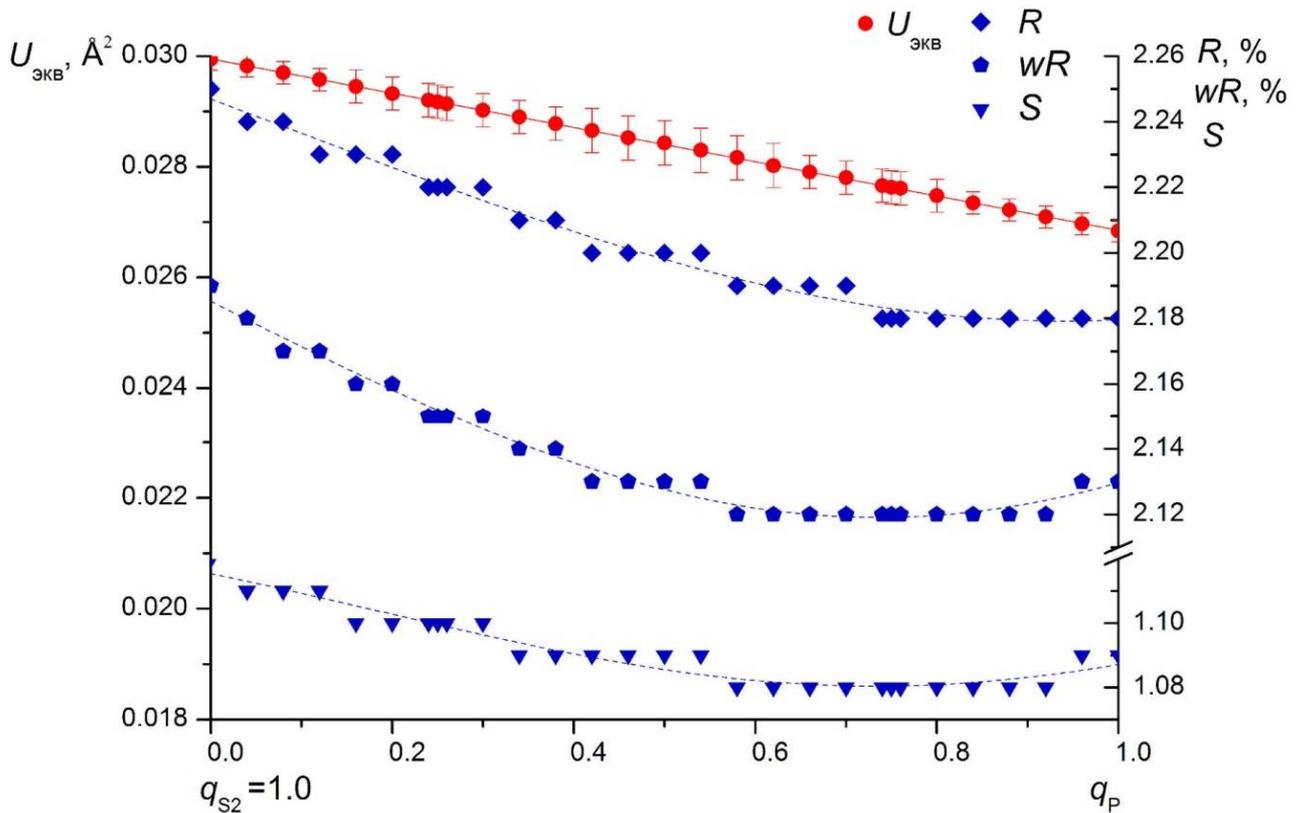
основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структуры. Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пр. гр.  $C2/c$  (среди измеренных интенсивностей отражений только две величины нарушали закон погасаний и превышали  $3\sigma(I)$ ), такую же как и у кристалла  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ , координаты базисных атомов которого и были взяты в качестве исходных для уточнения структуры, учитывая близкий химический состав и параметры элементарной ячейки.

На первом этапе было проведено уточнение двух позиций атомов Cs1 (4e) и Cs2 (8f) и двух симметрично неэквивалентных тетраэдров  $AO_4$ , в которых позиции A (4e) и A (8f) могут занимать атомы S или P (таблица E1 приложения E). Как и в кристаллах  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ , были обнаружены различия межатомных расстояний в тетраэдрах  $AO_4$ . Сравнив средние расстояния A-O в тетраэдрах  $A(4e)O_4$  (1.509 Å) и  $A(8f)O_4$  (1.466 Å) с расстояниями в кристаллах  $CsHSO_4$  [102, 105] и  $CsH_2PO_4$  [114, 127, 128, 130] был сделан вывод, что позиция A(8f) полностью занята атомами серы S1, о чем дополнительно свидетельствует величина заселенности  $q_{S1} = 1.000(4)$ .

Иная картина наблюдалась для позиции A(4e). Для получения надежной оценки ее заселенности атомами P и S были построены графики зависимости факторов  $R$ ,  $wR$  (%),  $S$  и эквивалентного изотропного параметра тепловых колебаний  $U_{э\text{кв}}$  (Å<sup>2</sup>) от заселенности ( $q_{P/S2} = q_P + q_{S2} = 1.0$ ) (рисунок 5.7). При уточнении позиционные параметры и параметры тепловых колебаний атомов P и S2 были приняты равными. Обнаружено, что наименьшим значениям  $R$ -факторов соответствует  $q_P = 0.75$ ,  $q_{S2} = 0.25$  (наблюдаемые сегменты якобы равных значений  $R$ ,  $wR$ ,  $S$  объясняются ограничениями в программе до двух десятичных цифр). При  $q_P < 0.75$ ,  $q_{S2} > 0.25$  наблюдается явная тенденция увеличения  $R$ -факторов с одновременным возрастанием величин  $U_{э\text{кв}}$ . При  $q_P \geq 0.75$ ,  $q_{S2} \leq 0.25$  наблюдается интервал почти равных величин  $R$ ,  $wR$ ,  $S$ . Значения  $q_P = 0.75$  и  $q_{S2} = 0.25$  соответствуют заселению позиции A (4e) статистически тремя атомами P и одним атомом S, т.е. замещению в

элементарной ячейке кристалла одного из четырех тетраэдров  $\text{PO}_4$  на тетраэдр  $\text{SO}_4$ . Случай с  $q_P > 0.75$ ,  $q_{S2} < 0.25$  означал бы отсутствие такого замещения в некоторой части образца, что соответствует структуре  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

Уточнение параметров базисных атомов структуры без учета атомов водорода привело к факторам  $R/wR = 0.026/0.027$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.64/0.74 \text{ э}/\text{Å}^3$ . Подключение к уточнению ангармонических параметров тепловых колебаний атомов показало отклонение от гармонического приближения только у атома Cs2 (12 параметров, величины остальных ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений), также как и в кристалле  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . С учетом ангармонических параметров получены факторы  $R/wR = 0.023/0.024$ .



**Рисунок 5.7.** Зависимости факторов  $R$ ,  $wR$  (%),  $S$  и эквивалентного изотропного параметра тепловых колебаний  $U_{\text{экв}} (\text{Å}^2)$  от заселенности позиции P/S2 в кристалле  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Полученные структурные данные подтвердили предварительную химическую формулу соединения  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . На основании анализа расстояний  $A\text{--O}$  в тетраэдрах и  $\text{O--O}$  между тетраэдрами  $\text{AO}_4$  установлены три позиции атомов водорода: Н1 ( $8f$ ,  $q = 1.0$ ), Н2 ( $4b$ ,  $q = 0.75$ ) и Н3 ( $8f$ ,  $q = 0.5$ ). Учитывая статистическое замещение одного из четырех тетраэдров  $\text{PO}_4$  на  $\text{SO}_4$ , наиболее вероятно, что при наличии атомов S отсутствует водородная связь  $\text{O2}\cdots\text{H2}\cdots\text{O2}$ , связывавшая цепочку тетраэдров  $\text{PO}_4$  (рисунок 5.8). Следовательно, позиция Н2 имеет заселенность  $q_{\text{H2}} = 0.75$ . Параметры атомов Н были уточнены с использованием отражений с  $\sin \theta/\lambda \leq 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  ( $N_{\text{отр}} = 358$ ). В результате для структурной модели с учетом атомов Н получены факторы  $R/wR = 0.022/0.021$  и  $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.44/0.34 \text{ \AA}^3$  (по всем отражениям) [A32]. Уточненные координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры кристалла  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  приведены в приложении Е в таблице Е1; основные межатомные расстояния - в таблице Е2 (указана также разница величин в кристаллах  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  в сравнении с образцами 1 и 2 соединения  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  -  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  соответственно); расстояния и углы, характеризующие водородные связи, - в таблице Е3.

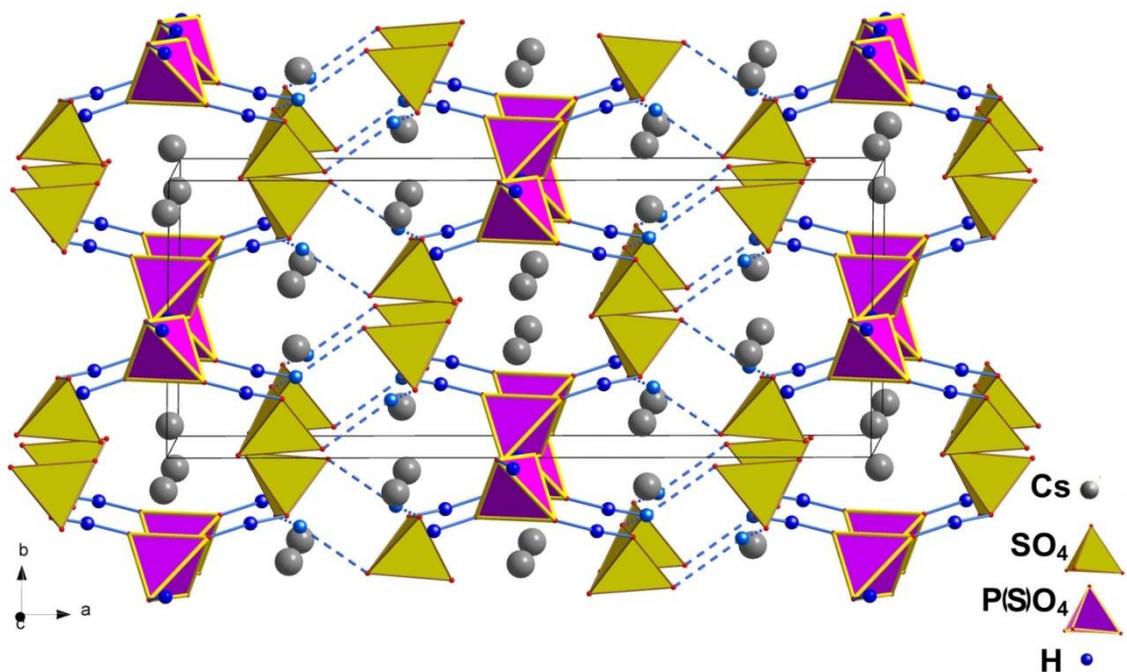
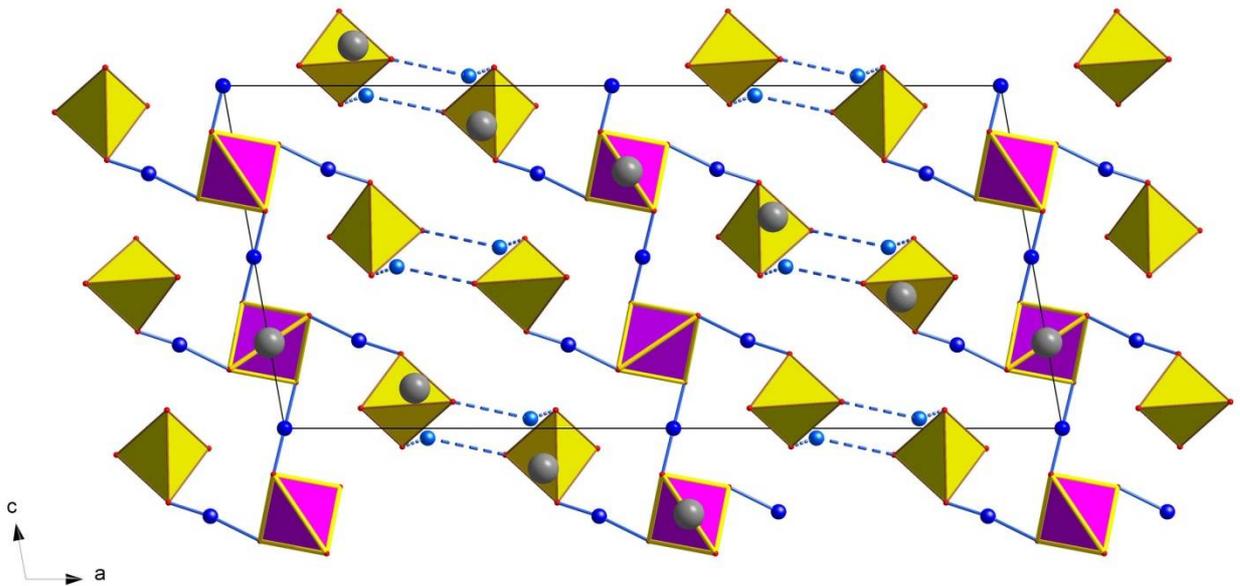
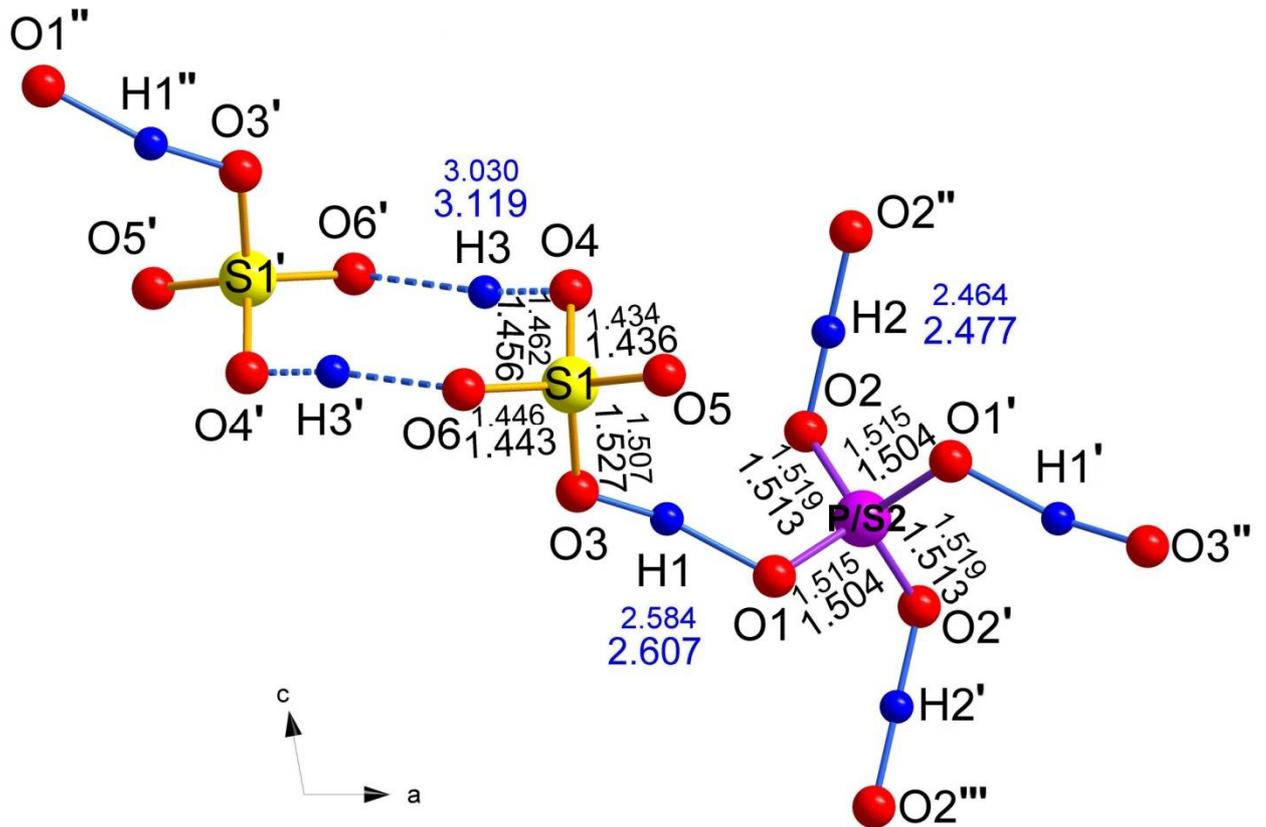


Рисунок 5.8а



б



в

**Рисунок 5.8.** Кристалл  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ : атомная структура в двух проекциях (а, б) и основной мотив структуры. Указаны межатомные расстояния в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$  и длина водородных связей. Для сравнения приведены расстояния в кристалле  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  более мелким шрифтом (для образца 1)

#### 5.4. Сравнительный анализ структурных особенностей кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$

В независимой области элементарной ячейки кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (рисунок 5.5) и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (рисунок 5.8) содержатся два неэквивалентных по симметрии атома Cs1 и Cs2, тетраэдр  $\text{SO}_4$ , а также тетраэдр  $\text{PO}_4$  в первом соединении или тетраэдр  $(\text{P/S}2)\text{O}_4$  во втором. Координационное окружение обоих атомов Cs1 и Cs2 образуют десять атомов O (средние расстояния в первом соединении - 3.241 и 3.266 Å; во втором - 3.241 и 3.273 Å). Вблизи атома Cs1 расположены два тетраэдра  $\text{PO}_4$  и четыре тетраэдра  $\text{SO}_4$ , а вблизи атома Cs2 - два тетраэдра  $\text{PO}_4$  и пять тетраэдров  $\text{SO}_4$ . Можно отметить, что в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  координационные полиэдры атомов Cs также формируют десять атомов O, но средние величины расстояний Cs-O несколько больше:  $\text{CsHSO}_4$  - 3.280 Å [102], 3.293 Å [105];  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  - 3.314 - 3.326 Å [127, 128, 130, 114].

В структуре кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (рисунок 5.5) можно выделить соединенные водородными связями цепочки тетраэдров  $\text{PO}_4$ , между которыми располагаются по два тетраэдра  $\text{SO}_4$ , объединенных водородными связями в димеры. Водородные связи  $\text{O}3 \cdots \text{H}1 \cdots \text{O}1$  ( $\approx 2.584$  Å), соединяющие тетраэдры  $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$ , и  $\text{O}2 \cdots \text{H}2 \cdots \text{O}2''$  ( $\approx 2.464$  Å), соединяющие тетраэдры  $\text{PO}_4$ , характеризуются двухминимумным потенциалом. Сравнивая с данными кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  [127, 128, 130, 114], в которых установлены два типа водородных связей – с двухминимумным потенциалом и величиной 2.427 - 2.472 Å и с одноминимумным потенциалом и величиной 2.521 - 2.562 Å, можно отметить близкую геометрию водородных связей с двухминимумным потенциалом в цепочках  $\text{PO}_4$  в структуре  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

В кристалле  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  соединяющие тетраэдры  $\text{SO}_4$  водородные связи  $\text{O}4 \cdots \text{H}3 \cdots \text{O}6'$  (3.030(4) Å для образца 1; 3.045(5) Å - для образца 2) - слабые водородные связи с разупорядоченной позицией H3 (рисунок 5.8в). Таким образом, в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  уже при комнатной температуре есть водородные связи с позициями H, заселенными не полностью. Аналогичное

разупорядочение позиций водорода с неполной заселенностью, обуславливающих реориентационную подвижность групп  $\text{NH}_4$ , было обнаружено в кристаллах  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$  [255, A1], что при повышении температуры приводило к появлению высокой протонной проводимости.

Сравнивая структуру кристаллов  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (рисунок 5.8в, таблица E2 приложения E), можно заметить, что наибольшие изменения происходят в тетраэдре  $(\text{P/S2})\text{O}_4$ : уменьшаются все межатомные расстояния  $(\text{P/S2})\text{—O}$  и  $\text{O—O}$  (на 0.004 - 0.022 Å по сравнению с образцами  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ), что соответствует выводам о замещении одного из тетраэдров  $\text{PO}_4$  на  $\text{SO}_4$ . Одновременно наблюдается увеличение (ослабление) всех водородных связей  $\text{O—H—O}$  (таблица E3 приложения E). Можно также отметить в тетраэдре  $\text{SO}_4$  (позиция S1) увеличение расстояния  $\text{S1—O3}$  от 1.507(2) до 1.527(2) Å, что свидетельствует о сохранении водородной связи  $\text{O3—H1}\cdots\text{O1}$  в структуре  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и является дополнительным аргументом для вывода об отсутствии связи  $\text{O2}\cdots\text{H2}\cdots\text{O2}$  при замещении в цепочке  $-\text{PO}_4-\text{PO}_4-\text{PO}_4-$  тетраэдра  $\text{PO}_4$  на тетраэдр  $\text{SO}_4$ .

Химический состав элементарной ячейки кристаллов  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  можно записать в общем виде как  $12\text{Cs } 15\text{H } 9(\text{SO}_4) 3(\text{PO}_4)$  в сравнении с кристаллами  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  -  $12\text{Cs } 16\text{H } 8(\text{SO}_4) 4(\text{PO}_4)$ . Основное отличие кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  заключается в статистическом замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров  $\text{PO}_4$  на  $\text{SO}_4$  и соответствующем уменьшении числа атомов H на один [A32].

В литературе приводятся данные для близких по составу и параметрам элементарной ячейки кристаллов  $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $a=19.546(3)$ ,  $b=7.880(1)$ ,  $c=9.185(2)$  Å,  $\beta=100.54(1)^\circ$ ) [230] и  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{2-x}(\text{P}_{1-x}\text{S}_x)\text{O}_4)$  ( $x\approx 0,5$ ) (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=20.04(1)$ ,  $b=7.854(5)$ ,  $c=8.954(5)$  Å,  $\beta=100.11(2)^\circ$ ) [231]. Пр. гр.  $P2_1/n$  приводит к увеличению числа структурно-неэквивалентных атомов - трем атомам Cs и двум тетраэдрам  $\text{SO}_4$  и, соответственно, к иной системе водородных связей. Химический состав элементарной ячейки кристаллов  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{2-x}(\text{P}_{1-x}\text{S}_x)\text{O}_4)$  ( $x\approx 0,5$ ) равен

приблизительно  $12\text{Cs } 14\text{H } 10(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ . Учитывая полученные для структурных моделей факторы  $R/wR = 0.083/0.093$  [230] и  $R/wR = 0.036/0.095$  [231], можно предположить, что это другие модификации в системе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , не обнаруженные при построении диаграммы состояний при различных температурах, или симметрия и структура кристаллов были определены не точно.

При выполнении оптических исследований обнаружено различие в поведении кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (рисунок 5.3). Поддерживая температуру  $T = 411$  К в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , можно наблюдать, как фазовый фронт продвигается в образце, и происходит формирование высокотемпературной оптически изотропной фазы. Кристаллы  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  переходят в суперпротонную фазу при более низкой температуре  $T = 409$  К, и при этом весь объем образца одновременно разбивается на мелкие домены. Эти факты коррелируют с полученными структурными данными о различии в однородности образцов: отсутствие нестехиометрии в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  с полностью заселенными позициями S и P в сравнении с кристаллами  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  со статистическим заселением тетраэдров  $(\text{P/S})\text{O}_4$  и ослаблением водородных связей.

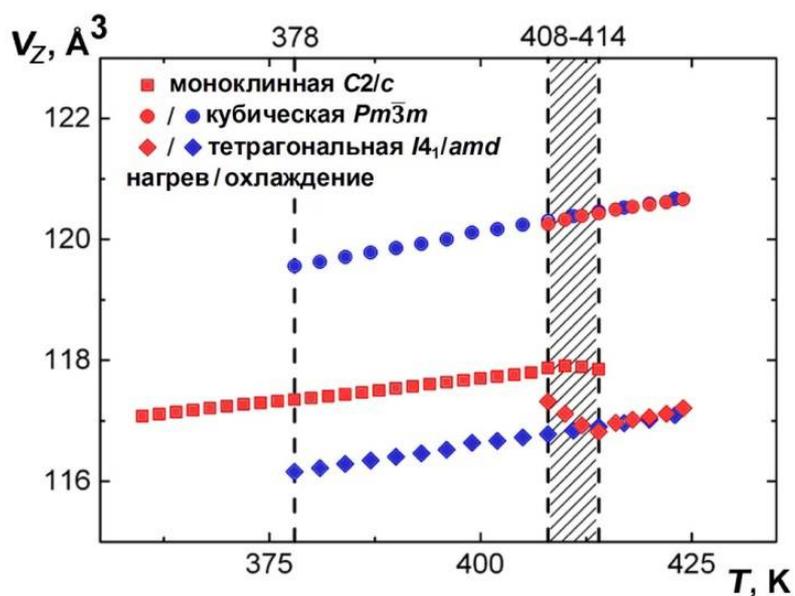
Для получения дополнительной информации о структурных фазовых переходах были проведены исследования порошковых образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  при температурах до 450 К на станции SNBL BM01A в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) (дифрактометр Huber с детектором PILATUS 2M (Dectris),  $\lambda = 0.699$  Å, Oxford Cryostream700+, шаг по температуре 2 К) [A33]. Для уточнения структуры порошковых образцов в качестве исходных были взяты полученные структурные параметры монокристаллов [A32].

Для структурных моделей  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  без учета атомов водорода при температуре 340 К получены факторы  $R/wR = 0.023/0.037$  и  $0.041/0.058$  соответственно [A33]. Уточненные структурные данные однозначно подтвердили для обоих кристаллов пр. гр.  $C2/c$ .

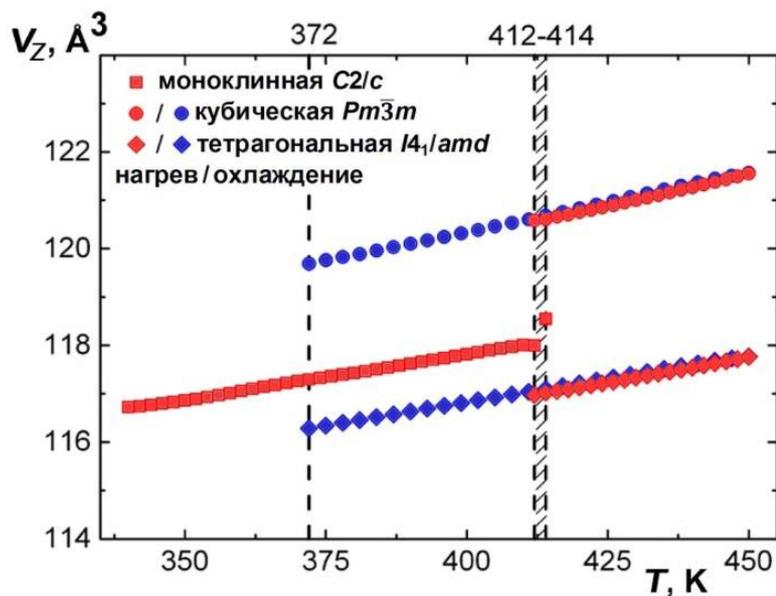
Температура фазовых переходов в суперпротонные фазы в образцах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  соответствует зарегистрированной по оптическим наблюдениям –  $T \approx 408\text{-}414$  К. Температура суперпротонного фазового перехода в исследуемых кристаллах близка к температуре перехода  $T \approx 414$  К в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и существенно ниже, чем температура перехода  $T \approx 504$  К в кристаллах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

Фазовый переход в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  сопровождается изменением симметрии моноклинной в тетрагональную: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 7.729(5)$ ,  $b = 8.092(5)$ ,  $c = 7.668(9)$  Å,  $\beta = 110.9(1)^\circ$  [100]  $\rightarrow$  пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ,  $a = b = 5.718(3)$ ,  $c = 14.232(9)$  Å [101] (таблица А1 приложения А). Фазовый переход в кристаллах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  сопровождается изменением симметрии моноклинной в кубическую: пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 4.879$ ,  $b = 6.385$ ,  $c = 7.909$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 107.7^\circ$  [114])  $\rightarrow$  пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 4.9615$  Å [121] (таблица А1).

Исследования порошковых образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  показали, что при повышении температуры в обоих соединениях происходит переход из моноклинной фазы в мультифазное состояние – одновременно регистрируется и тетрагональная, и кубическая фазы, изоструктурные тетрагональной фазе  $\text{CsHSO}_4$  [101] и кубической фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  [121]. В таблице Е4 приложения Е приведены результаты уточнения структуры порошковых образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . При 420 К в образцах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  регистрируются: фаза с пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5.74111(30)$ ,  $c = 14.1927(13)$  Å и фаза с пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 4.93914(12)$  Å. В образцах  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  регистрируются соответственно фазы с параметрами: пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5.74449(9)$ ,  $c = 14.2089(3)$  Å и пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 4.94387(8)$  Å. На рисунке 5.9 показана температурная зависимость объема элементарной ячейки кристаллов, поделенного для наглядности на число формульных единиц  $Z$ , -  $V_Z$  (Å<sup>3</sup>).



а



б

**Рисунок 5.9.** Изменения объема элементарной ячейки  $V_Z$  ( $\text{\AA}^3$ ) образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (а) и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (б) при нагреве и охлаждении (ошибки величин меньше размера используемых символов)

Изменение симметрии при структурном переходе сопровождается изменением параметров элементарной ячейки. Температурные интервалы сосуществования низкотемпературных и высокотемпературных фаз в образцах отличаются - фазовые преобразования в кристаллах  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  происходят в существенно более узком диапазоне ( $\sim 2$  К) по сравнению с  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , что коррелирует с оптическими наблюдениями.

При охлаждении смесь из двух фаз (тетрагональной и кубической) преобразуется в исходную моноклинную фазу при значительно более низкой температуре: в образцах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  – при 378 К и в  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  – при 372 К. В образцах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  доля кубической фазы (изоструктурной кубической фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ) больше, чем в  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , что коррелирует с большим количеством в них групп  $\text{PO}_4$ . Температурные зависимости показывают также, что соотношение кубической и тетрагональной фаз увеличивается при нагреве и уменьшается при охлаждении, демонстрируя достаточно широкий интервал сосуществования двух фаз и свидетельствуя о возможности обратимого преобразования одной суперпротонной фазы в другую [A33].

В исследуемых кристаллах уже в низкотемпературных фазах имеются разупорядоченные позиции атомов водорода (динамически разупорядоченные или не полностью заселенные). Переход в тетрагональную или кубическую суперпротонную фазы предполагает дополнительно формирование динамически разупорядоченной системы водородных связей, что обуславливает появление высокой протонной проводимости. Следует подчеркнуть, что при проведении исследований структуры и свойств кристаллов-суперпротоников, как смешанных сульфатов-фосфатов, так и вышеупомянутых в других главах, было замечено различия в температуре фазовых переходов в зависимости от размера образцов, их подготовки для эксперимента, экспериментальных условий, что не может не отражаться на различии температурного поведения монокристаллов и порошковых образцов.

### 5.5. Структура кристаллов $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$

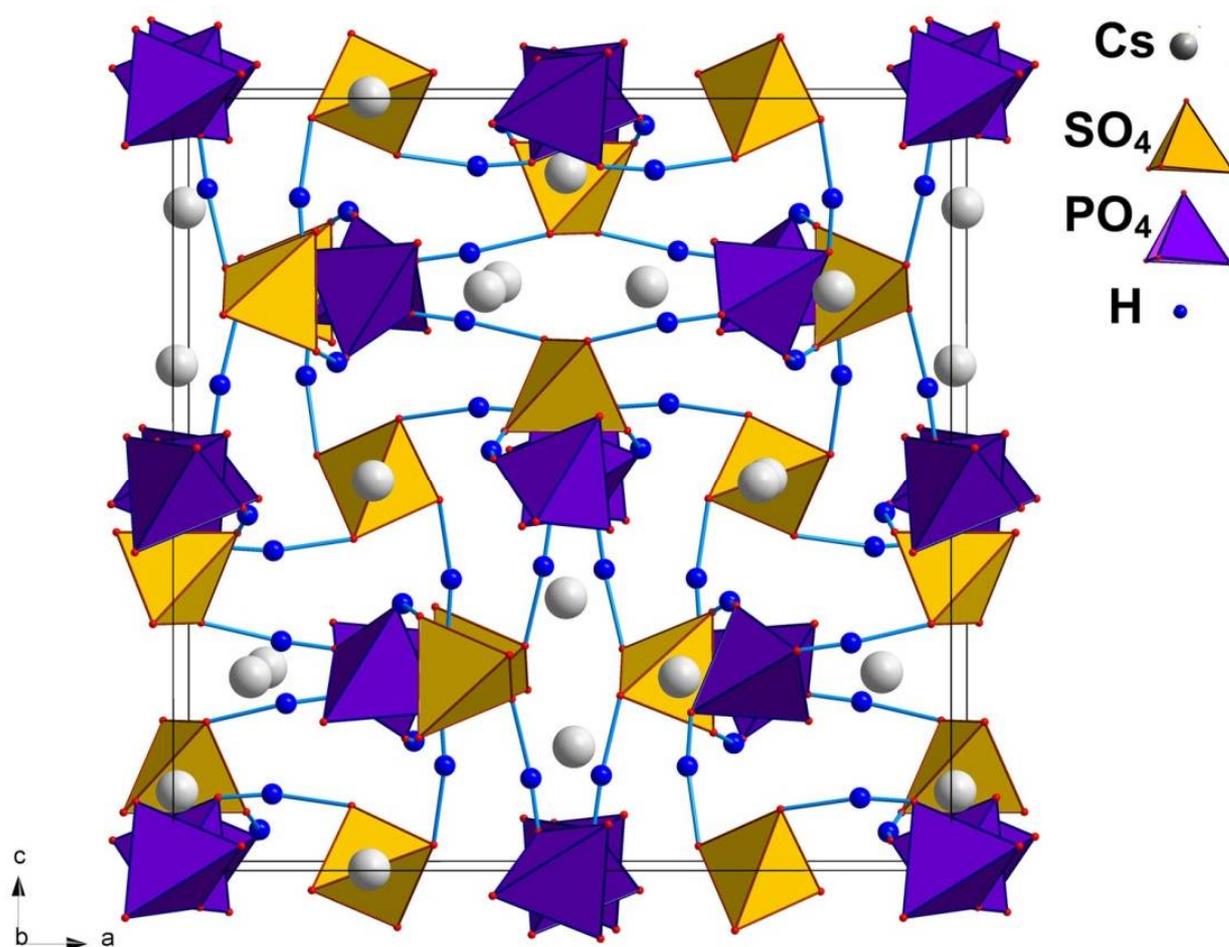
Структурные исследования кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  были проведены на дифрактометре Huber с детектором PILATUS 2M на станции SNBL BM01A в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) в интервале температур от 200 до 400 К. В таблице 5.1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры двух монокристаллических образцов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  - образца 1 при 290 К и образца 2 при 273 К.

Дифракционные исследования образцов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  показали, что кристаллы отличаются по структурному типу от кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Уже при обычных условиях кристаллы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  имеют кубическую симметрию. Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пр. гр.  $\bar{I}43d$ . Вычисления были выполнены по кристаллографическому комплексу программ JANA2006 [62]. Модель атомной структуры была получена методом Charge flipping по программе SUPERFLIP [62]. Проведенные структурные исследования монокристаллического образца 1 при 290 К и образца 2 при 273 К показали, что выявленные структурные особенности надежно регистрируются в обоих случаях.

Уточнение параметров базисных атомов структуры без учета атомов водорода привело к фактору расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд  $R/wR = 0.015/0.020$  для образца 2 (для образца 1  $R$ -факторы больше на 0.003). Из анализа расстояний в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$  и расстояний O–O между тетраэдрами была установлена позиция атома водорода H1 (в структуре имеется только один тип водородной связи). Подключение к уточнению ангармонических параметров тепловых колебаний атомов показало отклонение от гармонического приближения только у одного атома - Cs1 (9 параметров 3-го и 4-го ранга, величины остальных ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений). С учетом атомов водорода и

ангармонического приближения параметров атома Cs1 были получены факторы  $R/wR = 0.013/0.016$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.29/0.44$  (для образца 1 -  $R/wR = 0.014/0.019$  и  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.45/0.61$ ) [A29, A34]. Уточненные координаты и параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  приведены в приложении E в таблице E5, основные межатомные расстояния - в таблице E5, а параметры, характеризующие водородные связи в структуре кристаллов, - в таблице E7.

По полученным структурным данным была установлена химическая формула кристаллов -  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ . Общий вид атомной структуры кристаллов представлен на рисунке 5.10.



**Рисунок 5.10.** Атомная структура кристалла  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$

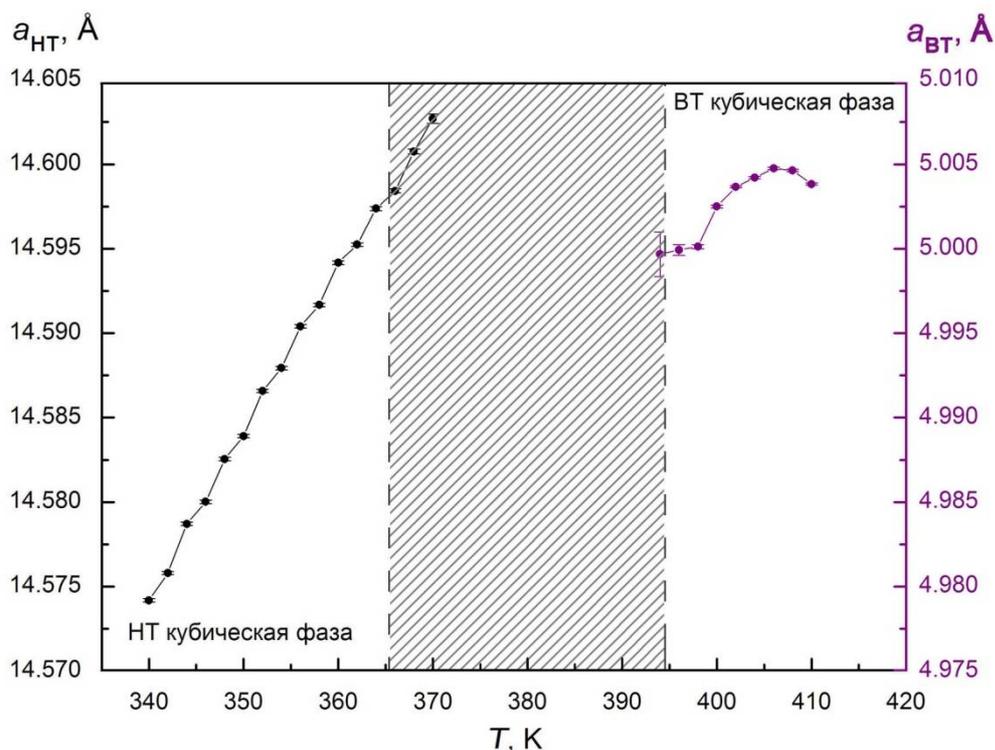
В независимой области элементарной ячейки кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  содержатся атом Cs, тетраэдр  $\text{SO}_4$ , тетраэдр  $\text{PO}_4$  и один атом H. Межатомные расстояния в образцах 1 и 2 имеют близкие величины, несколько увеличенные при 290 К по сравнению со значениями при 273 К. Координационное окружение атома Cs образуют десять атомов O, и среднее расстояние Cs-O равно 3.257 Å при 290 К, 3.241 Å при 273 К (таблица E6 приложения E). Эти величины близки к межатомным расстояниям в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (3.241 и 3.266 Å в  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , 3.241 и 3.273 Å в  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ) (таблица E2).

Тетраэдр  $\text{SO}_4$  образуют четыре симметрично-эквивалентные позиции O1 с расстояниями S–O равными 1.485(2) Å при 290 К, 1.482(2) Å при 273 К. Все четыре атома кислорода являются акцепторами водородных связей O2–H1…O1.

Тетраэдр  $\text{PO}_4$  формируют три симметрично-эквивалентные позиции O2 и позиция O3 с расстояниями: P–O 1.563(1) и 1.472(2) Å соответственно и средним значением 1.540 Å при 290 К; 1.552(2) и 1.467(2) Å, средним значением 1.530 Å при 273 К. Все три атома O2 являются донорами водородных связей O2–H1…O1.

Характеризующие водородную связь O2–H1…O1 расстояния O2–O1, O2–H1, H1…O1 и угол  $\angle\text{O2–H–O1}$  составляют: в образце 1 при 290 К - 2.558(2), 0.70(5), 1.88(5) Å, 167(5)°; в образце 2 при 273 К – 2.547(2), 0.77(5), 1.78(5) Å, 172(5)° соответственно. Эти величины характерны для водородной связи с одноминимумным потенциалом.

По данным дифракционных исследований в кристаллах  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  обнаружена следующая последовательность структурных изменений: низкотемпературная кубическая фаза – мультифазное состояние (включающее низкотемпературную кубическую фазу и высокотемпературную кубическую фазу) - высокотемпературная кубическая фаза. На рисунке 5.11 представлена температурная зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки кристалла. При охлаждении низкотемпературная кубическая фаза сохраняется до ~200 К.



**Рисунок 5.11.** Изменения параметра  $a$  (Å) элементарной ячейки кристалла  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  при нагреве

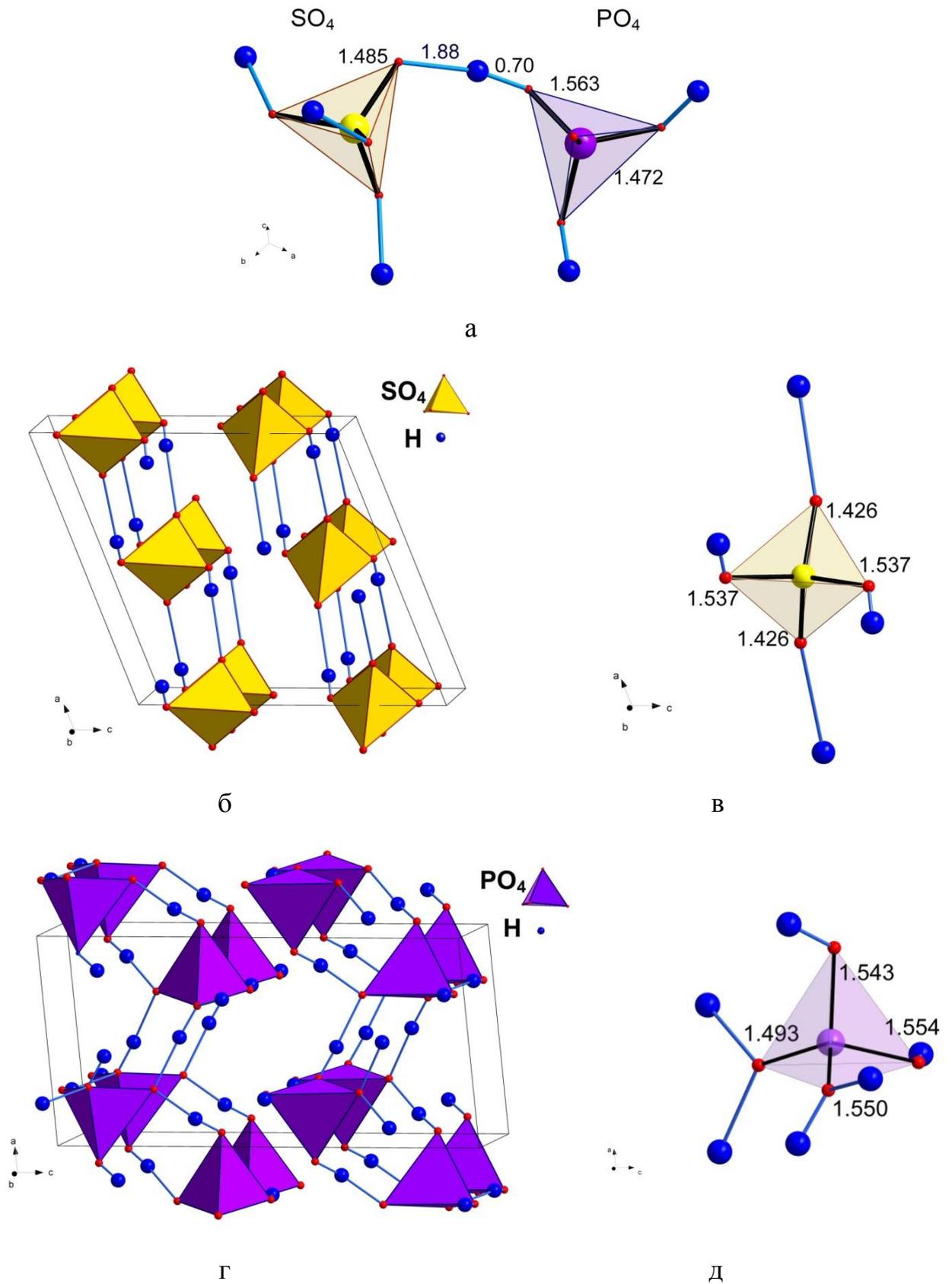
Полученные данные для кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  согласуются с температурными зависимостями проводимости (рисунок 5.26) и оптическими наблюдениями (рисунок 5.4). Близкие значения параметра  $a \sim 5.00$  Å высокотемпературной кубической фазы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  и высокотемпературных кубических фаз кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a \approx 4.94, 4.94, 4.96$  Å соответственно) позволяют предположить сходство основного мотива структуры суперпротонных фаз  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$

Система водородных связей в кристаллах  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  существенным образом отличается от установленных в соединениях  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , в которых имеются водородные связи с одноминимумным и двухминимумным потенциалами, в водородных связях участвуют два атома кислорода из тетраэдров  $\text{SO}_4$  и четыре атома кислорода из тетраэдров  $\text{PO}_4$ , и при этом средние расстояния в тетраэдрах существенно меньше: S-O - 1.462-1.469 Å; P-O - 1.517-1.520 Å (1.509 Å при замещении P/S).

Если сравнить данные кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  с опубликованными для исходных составов, то в соединении  $\text{CsHSO}_4$  в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  средняя длина связей S–O равна 1.472 - 1.477 Å [102, 105], и в водородных связях участвуют два атома O, один - как донор, другой - как акцептор. В соединении  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в тетраэдрах  $\text{PO}_4$  среднее значение P–O равно 1.526 – 1.537 Å [114, 127-130], и все четыре атома O участвуют в водородных связях, формирующих трехмерную структуру. Два атома O участвуют в связях с двухминимумным потенциалом, и два атома O участвуют в связях с одноминимумным потенциалом, один - как донор, другой - как акцептор. В кристаллах  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  средние значения S–O и P–O в тетраэдрах  $\text{SO}_4$  и  $\text{PO}_4$  близки к величинам, полученным для соединений  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , но наблюдается принципиально отличающаяся картина формирования системы водородных связей.

Ситуация, аналогичная кристаллу  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  (включая средние значения S–O 1.482 - 1.485 Å) (рисунок 5.12а), наблюдается в кристалле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [256] (рисунок 5.12б,в) - тетраэдр  $\text{SO}_4$  с четырьмя водородными связями и средним значением S–O 1.482 Å. В кристалле  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [257] (рисунок 5.12г,д) три атома O являются донорами водородных связей (один одновременно акцептором), один атом O – акцептором в двух водородных связях, и каждый тетраэдр  $\text{PO}_4$  участвует в шести связях. Среднее расстояние P–O 1.535 Å в кристалле  $\text{H}_3\text{PO}_4$  сравнимо с величиной P–O 1.540 Å в кристалле  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ . Таким образом, в кристалле  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  водородные связи образуют трехмерную структуру, которая по формированию и параметрам близка соединениям  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [A34].

Химический состав элементарной ячейки кристаллов  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  можно записать как  $24\text{Cs } 48\text{H } 12(\text{SO}_4) 16(\text{PO}_4)$ . Если вычислить «плотность» протонов в элементарной ячейке (число протонов / объем ячейки (Å<sup>3</sup>)), то для кристаллов  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{CsHSO}_4$  получаются значения 0.037, 0.026, 0.017, 0.016, 0.012, 0.011, 0.009. «Плотность» протонов в кристалле  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  сравнима с величинами в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .



**Рисунок 5.12.** Водородные связи в структуре кристаллов:  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  (а);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - структура (б) и основной мотив (в);  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - структура (г) и основной мотив (д) (указаны расстояния (Å) в тетраэдрах)

## 5.6. Заключение к Главе 5

Проведены структурные исследования кристаллов смешанных сульфатов-фосфатов цезия, выращенных в водно-солевой системе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ . Определена и уточнена структура кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [A30] и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [A31], включая позиции атомов водорода, установлены водородные связи. Обнаружено различие в параметрах тепловых колебаний атомов Cs и отклонение от гармонического приближения у одного из атомов. В кристаллах установлено три типа водородных связей: двухминимумная симметричная, двухминимумная асимметричная, одноминимумная с динамически разупорядоченной позицией водорода. Прецизионные структурные данные позволили установить в кристаллах изменение состава. Основное различие кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  заключается в статистическом замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров  $\text{PO}_4$  на  $\text{SO}_4$  и соответствующем уменьшении числа атомов H на один [A32]. Различное поведение кристаллических образцов, обнаруженное при выполнении оптических исследований при повышении температуры, коррелируют с полученными структурными данными: отсутствие нестехиометрии в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  в сравнении с кристаллами  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Исследования порошковых образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  показали, что при повышении температуры в обоих случаях происходит переход из моноклинной фазы в мультифазное состояние, состоящее из тетрагональной и кубической фаз, изоструктурных тетрагональной фазе  $\text{CsHSO}_4$  и кубической фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  [A33].

Определена и уточнена структура нового соединения  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ , отличающегося по структурному типу от кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , - уже при комнатных условиях кристаллы имеют кубическую симметрию. Система водородных связей в кристаллах  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  существенным образом отличается от систем ранее исследованных кристаллах-суперпротониках и близка по параметрам к соединениям  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , что обуславливает высокую протонную проводимость этих кристаллов [A29, A34].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате исследований впервые определена атомная структура и ее изменения при повышении температуры и установлена структурная обусловленность изменений физических свойств кристаллов-суперпротоников, принадлежащих семейству  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ). Наличие аналогичных структурных элементов обуславливает наблюдаемые закономерности в структуре кристаллов, такие как динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода в тетраэдрах  $AO_4$  и модификация систем водородных связей при повышении температуры. Различия в формировании системы водородных связей, включая различные типы водородных связей, при фазовых переходах или замещении атомов обуславливают изменения физических свойств, в том числе появление высокой протонной проводимости.

– В кристаллах  $RbHSeO_4$  и  $NH_4HSeO_4$  при повышенных температурах атомы водорода разупорядочены на одной из водородных связей и совершают тепловые колебания, которые существенно отклоняются от гармонического приближения, и при понижении температуры сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается упорядочением атомов водорода, соответствующим понижением симметрии и двойникованием образцов. Наблюдаемая в кристаллах  $NH_4HSeO_4$  ориентационная подвижность аммонийных групп обусловлена отсутствием сильных водородных связей с их координационным окружением.

– В кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$ ,  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  суперпротонный фазовый переход сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов O, формирующих водородные связи между тетраэдрами  $AO_4$ . Следствием разупорядочения позиций атомов кислорода является изменение водородных связей. Система водородных связей, попарно соединяющих тетраэдры  $AO_4$ , преобразуется в принципиально новую динамически разупорядоченную систему, что обуславливает появление характерной для суперпротонных материалов высокой проводимости. Замещение в кристаллах  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  калия на аммонийные группы даже в

небольшом количестве (~1-3%) приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями тетраэдров  $\text{SO}_4$  и одновременно ослаблению водородных связей в слоях между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , что значительно увеличивает скорость структурных перестроек при повышении температуры в сравнении с соединением  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  с аномально медленной кинетикой.

– В кристаллах  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  переход в высокотемпературную фазу сопровождается диффузией кристаллизационной воды, и в отсутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  изменяется система водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , ранее с ними связанными. В структуре регистрируется разупорядочение атомов кислорода тетраэдров  $\text{SO}_4$ , сопровождающееся появлением новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов H, и одновременно образуются каналы с позициями K с неполной заселенностью. Формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов H и каналов для возможного движения ионов  $\text{K}^+$  обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах. Образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  существенно затрудняют обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературной фазы. Замещение в кристаллах  $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  атомов калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей групп  $\text{NH}_4$ , блокирующих каналы с ионами  $\text{K}^+$ , и уменьшению проводимости на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов  $\text{K}^+$  и участии двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

– Для кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  установлено, что их основное различие заключается в статистическом замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров  $\text{PO}_4$  на  $\text{SO}_4$  и соответствующем уменьшении числа атомов H на один, а в результате и изменении системы водородных связей. Различное поведение кристаллических образцов при повышении температуры, включая формирование мультифазного состояния, оптические свойства и повышение проводимости, коррелируют с полученными структурными данными.

– Кристаллы  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  отличаются по структурному типу от соединений  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и имеют кубическую симметрию уже при обычных условиях окружающей среды. Водородные связи в кристаллах  $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$  образуют трехмерную структуру, которая существенным образом отличается от систем связей ранее исследованных кристаллов-суперпротоников и по формированию и параметрам близка соединениям  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , что обуславливает высокую проводимость этих кристаллов.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ****Статьи**

- A1. Макарова И.П., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Симонов В.И. Деформационная электронная плотность в кристаллах  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ . // Докл. АН СССР. - 1985. - Т. 283. - С. 126-129.
- A2. Мурадян Л.А., Сирота М.И., Макарова И.П., Симонов В.И. Учет ангармонизма тепловых колебаний атомов при уточнении атомной структуры кристаллов. // Кристаллография. - 1985. - Т. 30, №2. - С. 258-266.
- A3. Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Макарова И.П., Александров К.С., Симонов В.И. Тепловые колебания атомов в структуре  $\text{KMgF}_3$  при 293 и 123К. // Кристаллография. - 1984. - Т. 29, №2. - С. 392-394.
- A4. Makarova I.P., Misyul S.V., Muradyan L.A., Bovina A.F., Simonov V.I., Aleksandrov K.S. Anharmonic thermal atomic vibrations in the cubic phase of  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  single crystals. // Physica status solidi (b). - 1984. - V. 121. - P. 481-486.
- A5. Макарова И.П., Верин И.А., Щагина Н.М. Кристаллическая структура гидроселената рубидия  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // Кристаллография. - 1986. - Т. 31, № 1. - С. 178-180.
- A6. Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Симонов В.И. Фазовые переходы и протонная проводимость в гидроселенате рубидия  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // Кристаллография. - 1987. - Т. 32, № 3. - С. 682-694.
- A7. Макарова И.П., Ридер Е.Э., Сарин В.А., Александрова И.П., Симонов В.И. Нейтроноструктурное исследование сегнето- и парафазы кислого селената рубидия. // Кристаллография. - 1989. - Т. 34, №4. - С. 853-861.

- A8. Макарова И.П., Мурадян Л.А., Ридер Е.Э., Сарин В.А., Александрова И.П., Симонов В.И. Нейтронографическое исследование атомной структуры кристаллов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  при  $T = 293 \text{ K}$  и  $400 \text{ K}$ . // Кристаллография. - 1990. - Т. 35, №3. - С. 647-657.
- A9. Makarova I.P., Muradyan L.A., Rider E.E., Sarin V.A., Aleksandrova I.P., Simonov V.I. Neutron diffraction structural investigation of  $\text{RbHSeO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  single crystals. // Ferroelectrics. - 1990. - V. 107. - P. 281-286.
- A10. Makarova I.P. Thermal vibrations of atoms and phase transition in  $\text{RbHSeO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  single crystals. // Acta Cryst. B. - 1993. - V. 49. - P. 11-18.
- A11. Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. Structural phase transitions in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  single crystals. // Ferroelectrics. - 1988. - V. 79. - P. 111-116.
- A12. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А., Васильев А.Л., Верин И.А., Гребенев В.В., Долбина В.В. Исследование структурной обусловленности изменений физических свойств в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // Кристаллография. - 2010. - Т. 55, №3. - С. 429-439.
- A13. Макарова И.П., Черная Т.С., Верин И.А., Симонов А.А., Гребенев В.В., Долбина В.В. Исследование структурных изменений в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  с температурой. // Физика твердого тела. - 2009. - Т. 51(7). - С. 1353-1356.
- A14. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Долбина В.В., Верин И.А. Получение и исследование новых кристаллов в системе  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . // Кристаллография. - 2014. - Т. 59, №3. - С. 387-395.
- A15. Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Коморников В.А. Структурная обусловленность физических свойств новых представителей семейства суперпротонных кристаллов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. - 2017. - Т. 11, №4. - С. 25-31.

- A16. Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Малышкина И.А., Долбина В.В., Коморников В.А., Гаврилова Н.Д., Читра Р., Чудхари Р.Р. Изменение тепловых, оптических и диэлектрических свойств при внедрении малых концентраций аммония в кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$ . // Кристаллография. - 2018. - Т. 63, № 4 - С. 547-556.
- A17. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Долбина В.В., Верин И.А., Читра Р., Чудхари Р.Р. Исследование структуры и свойств монокристаллов  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$ . // Кристаллография. - 2014. - Т. 59, №6. - С. 966-972.
- A18. Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Коморников В.А. Влияние катионного замещения на кинетику фазовых переходов в кристаллах твердых растворов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ . // Кристаллография. - 2018. - Т. 63. – № 2 - С. 195-202.
- A19. Choudhury R.R., Chitra R., Selezneva E.V., Makarova I.P. Effect of cationic substitution on the double well hydrogen bond potential in  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  proton conductors: a single crystal neutron diffraction study. // Acta Cryst. B. – 2017. – V. 73. – P. 863 – 867.
- A20. Макарова И.П., Черная Т.С., Гребенев В.В., Долбина А.А., Верин И.А., Симонов А.А. Исследование структуры и свойств монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . // Кристаллография. - 2011. - Т. 56, №6. - С. 1062-1072.
- A21. Макарова И.П., Гребенев В.В., Черная Т.С., Верин И.А., Долбина В.В., Чернышов Д.Ю., Ковальчук М.В. Исследование изменений структуры монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при повышении температуры. // Кристаллография. - 2013. - Т. 58, №3. - С. 380-387.
- A22. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D.  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$  crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I.  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. // Acta Cryst. B. - 2014. - V. 70(2). - P. 218-226.

- A23. Дмитриев В.П., Чернышов Д.Ю., Дядькин В.А., Макарова И.П., Леонтьев И.Н., Андроникова Д.А., Бронвальд Ю.А., Бурковский Р.Г., Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Григорьев С.В. Кристаллография с использованием синхротронного излучения: эксперименты российских пользователей на дифракционной станции BM01 ESRF. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. - 2018. - Т. 12. - №3. - Р. 3-17.
- A24. Макарова И.П. Суперпротоники – кристаллы с перестраиваемыми водородными связями. // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57(3). - С. 432-439.
- A25. Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V., Dolbinina V.V., Verin I.A. Growth, structure and properties of  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  crystals. // Solid State Ionics. - 2014. - V. 268. - P. 68–75.
- A26. Гребенев В.В., Макарова И.П. Суперпротоники – кристаллы с перестраиваемыми связями. // Природа. - 2013. - Т. 11. - С. 10-18.
- A27. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В., Андреев П.В. Получение сложных гидросульфатфосфатов рубидия и цезия. // Кристаллография. - 2016. - Т. 61, №4. - С. 645-651.
- A28. Гребенев В.В., Макарова И.П., Ксенофонтов Д.А., Коморников В.А., Дмитричева Е.В. Фазовые переходы в кристалле  $Cs_5(HSO_4)_2(H_2PO_4)_3$ . // Кристаллография. - 2013. - Т. 58, №6. - С. 896-900.
- A29. Макарова И.П., Гребенев В.В., Коморников В.А., Селезнева Е.В. Новые кристаллы в системе  $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - H_2O$ . // Кристаллография. - 2016. - Т. 61, №6. - С. 883-887.
- A30. Макарова И.П., Гребенев В.В., Васильев И.И., Дмитричева Е.В., Коморников В.А., Долбина В.В. Исследования структуры монокристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ . // Кристаллография. - 2015. - Т. 60, №4. - С. 552-561.

- A31. Макарова И.П., Гребенев В.В., Васильев И.И., Дмитричева Е.В., Коморников В.А., Долбина В.В., Михейкин А.С. Структура монокристаллов  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . // Кристаллография. - 2016. - Т. 61, № 1. - С. 24-30.
- A32. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Vasiliev I., Komornikov V., Dolbinina V., Mikheykin A. Structure and properties of  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  single crystals. // Acta Cryst. B. - 2016. - V. 72(1). - P. 133-141.
- A33. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P., Grebenev V.V., Komornikov V.A., Selezneva E.V. XRPD study of the phase transition to superprotonic phases in  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . // Solid State Ionics. - 2017. - V. 305. - P. 30-35.
- A34. Makarova I., Selezneva E., Grebenev V., Komornikov V., Vasil'ev A. Structure and properties of new crystals in  $\text{CsHSO}_4 - \text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  system. // Ferroelectrics. — 2016. — V. 500. — P. 54-66.

+ 77 печатных работ в сборниках трудов и тезисов российских и международных конференций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pimentel G.C., McClellan A.L. The hydrogen bond. - San Francisco: W.H. Freeman, 1960. - 475 p.
2. Сборник статей «Водородная связь». Отв. ред. Соколов Н.Д., Чулановский В.М. – М.: Изд-во «Наука», 1964. - 340 с.
3. Desiraju G.R., Steiner Th. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. - Oxford: Oxford University Press, UK, 1999. - 507 p.
4. Gilli G., Gilli P. The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. - Oxford: Oxford University Press, UK, 2009. - 318 p.
5. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$  // Письма в ЖЭТФ. - 1982. - Т. 36, №11. - С. 381-384.
6. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость // Кристаллография. - 2003. - Т. 48. - №6. - С. 1081-1107.
7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
8. Norby T. The promise of protonics// Nature. - 2001. - V. 410. - P. 877-878.
9. Haile S.M., Boysen D.A., Chisolm C.R.I., Merle R.V. Solid acids as fuel cell electrolytes // Nature. - 2001. - V. 410. - P. 910-913.
10. Fitzgerald R. Solid acids show potential for fuel cell electrolytes // Physics Today. - 2001. - V. 54. - P. 22-24.
11. Otomo J., Minigawa N., Ching-ju Wen, Eguchi K., Takahashi H. Protonic conduction of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and its composite with silica in dry and humid atmospheres // Solid State Ionics. - 2003. - V. 156. - P. 357-369.
12. Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization // Science. - 2004. - V. 303. - P. 68-70.

13. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. // Сборник статей «Водородная связь». Отв. ред. Соколов Н.Д., Чулановский В.М. – М.: Изд-во «Наука», 1964. С. 7-39.
14. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – Л.: Гостехиздат, 1950. – 652 с.
15. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с.
16. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
17. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 500 с.
18. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Под. ред. Асланова Л.А. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.
19. International tables for X-ray crystallography. V. C. Editor: E. Prince. – Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 2004. - P. 555-564.
20. Лашкарёв В.Е., Усыскин И.Д. Определение положения ионов водорода в кристаллической решётке  $\text{NH}_4\text{Cl}$  методом электронной дифракции. // ЖЭТФ. - 1933. - Т. 3. - № 6. - С. 510-519.
21. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. - М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 342 с.
22. Вайнштейн Б.К., Пинскер З.Г. Применение гармонического анализа в электронографии. // Докл. АН СССР. – 1949. - Т. 64. - №1 - С. 49-52.
23. Вайнштейн Б.К. Возможности структурного анализа кристаллов в изучении водородной связи. // Сборник статей «Водородная связь». Отв. ред. Соколов Н.Д., Чулановский В.М. – М.: Изд-во «Наука», 1964. - С. 73-91.
24. Суворова Е.И., Ключковская В.В. Взаимная ориентировка тетрагональной и ромбической фаз в кристаллах KDP и некоторые особенности структуры ромбических включений. // Кристаллография. - 1994. - Т. 39. - № 6. - С. 1100-1104.

25. Авилов А.С. Введение «физическую электронографию». // Изв. АН СССР. Серия физич. – 1997. - Т. 61. - №10. - С. 1934-1944.
26. International tables for X-ray crystallography. V. C. Editor: E. Prince. – Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 2004. - P. 445-452.
27. Шуллер К.Г. Раннее развитие физики нейтронного рассеяния. Нобелевские лекции по физике - 1994. // УФН. – 1995. – Т. 165. - № 12. - С. 1399-1402.
28. Bacon G.E., Pease R.S. A neutron diffraction study of potassium dihydrogen phosphate by Fourier synthesis. // Proc. Royal Society of London A. – 1953. – V. 220. - P. 397-421.
29. Bacon G.E., Pease R.S. A neutron-diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate. // Proc. Royal Society of London A. – 1955. – V. 230. - P. 359-381.
30. Bacon G.E. The first studies of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  by neutron diffraction. // Ferroelectrics. – 1987. – V. 71. - P. 77-86.
31. Nelmes R.J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and X-ray diffraction: 1970-1985. // Ferroelectrics. – 1987. – V. 71. - P. 87-123.
32. Nelmes R.J., Tun Z. A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP, and a users' guide to their crystal structures. // Ferroelectrics. – 1987. – V. 71. - P. 125-141.
33. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  as a function of temperature. // J. Phys. C: Solid State Physics. – 1982. - V. 15. – P. 59-75.
34. Brandenburg K., Putz H. *DIAMOND*, Version 3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2005.
35. Озеров Р.П. История нейтронографии и тенденции ее развития. // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. - №5. – С. 542-545.
36. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия. // Успехи физических наук. – 1996. – Т.166. - №9. – С. 955-985.

37. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. Дифракция нейтронов на импульсных источниках. // Успехи физических наук. – 2016. – Т.186. - №3. – С. 293-320.
38. Balagurov A.M., Borca E., Dlouha M., Gheorghiu Z., Mironova G.M., Zlokazov V.B. Use of the neutron TOF technique for structure investigation. // Acta Cryst. A. – 1979. - V. 35. – P. 131-136.
39. Keen D.A., Gutmann M.J., Wilson C.C. SXD – the single-crystal diffractometer at the ISIS spallation neutron source. // J. Appl. Cryst. – 2006. – V. 39. – P. 714–722.
40. Wilson C.C., Henry P.F., Schmidtman M., Ting V.P., Williams E., Weller M.T. Neutron powder diffraction – new opportunities in hydrogen location in molecular and materials structure. // Crystallography Reviews. – 2014. - V. 20. - № 3. – P. 162–206.
41. Bilton C., Howard J.A.K., Madhavi N.N.L., Desiraju G.R., Allen F.H., Wilson C.C. Crystal engineering in the gem-alkynol family: the key role of water in the structure of 2,3,5,6-tetrabromo-trans-1,4-diethynyl-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diol dihydrate determined by X-ray and neutron diffraction at 150 K. // Acta Cryst. B. – 2001. - V. 57. – P. 560-566.
42. Weber I.T., Waltman M.J., Mustyakimov M., Blakeley M.P., Keen D.A., Ghosh A.K., Langan P., Kovalevsky A.Y. Joint X-ray / neutron crystallographic study of HIV-1 protease with clinical inhibitor amprenavir: insights for drug design. // J. Medical Chemistry. – 2013. – V. 56. - № 13. – P. 5631-5635.
43. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. Применение рассеяния нейтронов для анализа процессов в литий-ионных аккумуляторах. // Усп. хим. – 2014. – Т. 83. - Вып. 12. – С. 1120–1134.
44. Tumanov N.A., Boldyreva E.V., Ahsbahr H. Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure  $\beta'$ -polymorph of glycine. // Powder Diffraction. – 2008. – V. 23 (4). – P. 307-316.

45. Вул Б. М., Гольдман И. М. Диэлектрическая проницаемость титанатов металлов второй группы. // Доклады АН СССР. -1945. - Т. 46. - № 4. - С. 154-157.
46. Вул Б. М., Гольдман И. М. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от напряженности в переменном поле. // Доклады АН СССР. - 1945. - Т. 49. - № 3. - С. 179-183.
47. Megaw H.D. Crystal Structure of Barium Titanate. // Nature. – 1945. – V. 155. - P. 484- 485.
48. Megaw H.D. Ferroelectricity in crystals. – London: Methuen, 1957. – 220 p.
49. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 234 с.
50. Lynch R.W., Morosin Б. A hemispherical furnace for high-temperature single crystal X-ray diffraction studies. // J. Appl. Cryst. - 1971. - V. 4. - № 5. - P. 352-356.
51. Rice С.Е., Robinson W.R. A new single-crystal heater for the Kappa diffractometer. // J. Appl. Cryst. -1977. - V. 10. - № 3. - P. 208.
52. Lissalde P., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Microfurnace for single-crystal diffraction measurements. // J. Appl. Cryst. – 1978. - V. 11. - № 1. - P. 31-34.
53. Tuinstra P., Fraasestorm G.M. A universal high-temperature device for single-crystal diffraction. // J. Appl. Cryst. - 1978. - V. 11. - № 4. - P. 257-259.
54. Merrill L., Bassett W.A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies. // Rev. Sci. Instrum. - 1974. - V. 45. - № 2. - P. 290-294.
55. Молчанов В.Н., Шибаета Р.П., Качинский В.Н., Ягубский Э.Б., Симонов В.И., Вайнштейн Б.К. Кристаллическая и молекулярная структура органического сверхпроводника  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  при давлении 9.5 кбар. // Докл. АН СССР. - 1986. -Т. 286. - № 3. - С. 637-640.
56. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. - М.: Атомиздат, 1974. – 472 с.

57. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С., Залесский А.В., Семилетов С.А., Гречушников Б.Н., Чистяков И.Г., Пикин С.А. Современная кристаллография. Т. 4 / Под ред. Вайнштейн Б.К., Чернова А.А., Шувалова Л.А. - М.: Наука, 1981. – 496 с.
58. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. - М.: Мир, 1984. – 408 с.
59. Тамазян Р.А. Рентгеноструктурное исследование Na, Ca, Ba, TR-силикатов при наличии в образцах микродвойникования. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1987.
60. Makarova I.P., Verin I.A., Aleksandrov K.S. X-ray diffraction study of RbLiCrO<sub>4</sub>. // *Ferroelectrics*. - 1991. – V. 124. – P. 91-96.
61. Makarova I.P., Verin I.A., Aleksandrov K.S. Structure and twinning of RbLiCrO<sub>4</sub> crystals. // *Acta Cryst. B*. - 1993. - V. 49. – P. 19-28.
62. Petriček V., Dusek M., Palatinus L. *JANA2006*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
63. Schulz H., Zucker U.H. Study of ionic conductors by X-ray and neutron diffraction. // *Solid State Ionics*. - 1981. - V. 5. - P. 41-46.
64. Шевырев А.А., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Александров К.С., Симонов В.И. Тепловые колебания атомов в кубической фазе KMnF<sub>3</sub> при 198 и 293 К. // *Кристаллография*. - 1980. - Т. 25. - № 3. - С. 555-559.
65. Schulz H., Perenthaler E., Zucker U.H. Anharmonic thermal vibrations and atomic potentials in lead fluoride ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>) as a function of temperature. // *Acta Cryst. A*. - 1982. - V. 38. - № 5. - P. 729-733.
66. Schulz H. Crystal structures of fast ion conductors. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* - 1982. - V. 12. - P. 351-376.
67. Hutton J., Nelmes R.J., Meyer G.M., Eiriksson V.R. High-resolution studies of cubic perovskites by elastic neutron diffraction: CsPbCl<sub>3</sub>. // *J. Phys. C*. - 1979. - V. 12, № 24. - P. 5393-5410.
68. Sakata M., Harada I., Cooper M.J., Rouse K.D. A neutron diffraction study of anharmonic thermal vibrations in cubic CsPbX<sub>3</sub>. // *Acta Cryst. A*. - 1980. - V. 36. - № 1. - P. 7-15.

69. Hutton J., Nelmes R.J. High-resolution studies of cubic perovskites by elastic neutron diffraction: SrTiO<sub>3</sub>, KMnF<sub>3</sub>, RbCaF<sub>3</sub> and CsPbCl<sub>3</sub>. // J. Phys. C. - 1981. - V. 14. - P. 1713-1736.
70. Ahtee M., Kurki-Suonio K., Vahvaselkä A., Hewat A.W., Harada I., Hirotsu S. Multipole analysis of the nuclear smearing functions in caesium lead trichloride CsPbCl<sub>3</sub>. // Acta Cryst. B. - 1980. - V. 36. - P. 1023-1028.
71. Кривоглаз М.А., Тихонова Г.А. Влияние ангармонизма на дебаевский фактор ослабления интенсивности линий на рентгенограмме. // Кристаллография. – 1961. - Т. 6. - №4. - С. 496-502.
72. Иванов С.А., Михальченко В.П., Веневцев Ю.Н. Температурная зависимость среднеквадратичных атомных смещений и ангармонизм колебаний отдельных подрешеток в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. // Доклады АН СССР. - 1979. - Т. 248. - С. 865-868.
73. Willis B.T.M., Pryor A.W. Thermal vibrations in crystallography. - Cambridge: Univ. Press, 1975. - 280 p.
74. Zucker U.H., Perenthaler E., Kuhs W.F., Bachman R., Schulz H. PROMETHEUS. A program system for investigation of anharmonic thermal vibrations in crystals. // J. Appl. Cryst. - 1983. - V. 16. - № 3. - P. 358.
75. Willis B.T.M. Lattice vibrations and the accurate determination of structure factors for the elastic scattering of X-ray and neutrons. // Acta Cryst. A. - 1969. - V. 25. - № 2. - P. 277- 300.
76. Zucker U.H., Schulz H. Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. A comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations. // Acta Cryst. A. - 1982. - V. 38. - P. 563-568.
77. Kurki-Suonio K., Merisalo M., Peltonen H. Site symmetrized Fourier invariant treatment of anharmonic temperature factors. // Phys. Scripta. - 1979. - V. 19. - № 1. - P. 57-63.
78. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Теория распределений. - М.: Наука. – 1966. – 588 С.

79. Johnson C. K., Levy, H. A. Thermal motion analysis using Bragg diffraction data. // In International tables for X-ray crystallography. V. 4. Editors: J. A. Ibers, W. C. Hamilton. – 1974. - Birmingham: Kynoch Press. – P. 311–336.
80. Кузнецов П.И., Стратонович Р.Л., Тихонов В.И. Квазиомоментные функции в теории случайных процессов. // Теория вероятностей и ее применения. - 1960. - Т. 5. - № 1. - С. 84-102.
81. Johnson C.K. Addition of higher cumulants to the crystallographic structure-factor equation. // Acta Cryst. A. -1969. - V. 25. - № 2. - P. 187-194.
82. Johnson C. K. Generalized treatments for thermal motion. In: Thermal neutron diffraction. Ed. B. T. M. Willis – London: Oxford Univ. Press. 1970. - 229 p.
83. Kuhs W. F. Statistical description of multimodal atomic probability structures. // Acta Cryst. A. - 1983. – V. 39. – P. 148–158.
84. Scheringer C. A deficiency of the cumulant expansion of the anharmonic temperature factor. // Acta Cryst. A. 1985. – V. 41. - P. 79–81.
85. Becker P.J., Coppens P. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. // Acta Cryst. A. - 1974. - V. 30. - № 2. - P. 129-147.
86. Безносиков Б.В., Мисюль С.В. О кристаллохимии соединений типа  $A_2B^+ B^{3+}X_6$ . // Кристаллография. - 1978. - Т. 23. - № 3. - С. 622-625.
87. Александров К.С., Мисюль С.В. Фазовые переходы, связанные с ротационными искажениями структуры в кристаллах, родственных перовскиту. // Кристаллография. - 1981. - Т. 26. - № 5. - С. 1074-1085.
88. Flerov I.N., Bovina A.F., Voronov V.N., Gorev M.V., Misjul S.V., Melnikova S.V., Shabanova L.A. Ferroelastic phase transitions in elpasolites. // Ferroelectrics. - 1985. – V. 64. – P. 25-27.
89. Gorev M.V., Misjul S.V., Bovina A.F., Iskornev I.M., Kokov I.T., Flerov I.N. Thermodynamic properties of elpasolites  $Cs_2NaNdCl_6$  and  $Cs_2NaPrCl_6$ . // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1986. – V. 19. – P. 2441-2447.
90. P. Coppens. The structure factor. // In International tables for X-ray crystallography. V. B. Editor: U. Shmueli. – 2006. – Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London. P. 10-24.

91. Czapla Z. Phase transitions in crystals of rubidium and ammonium selenates. Dielectric and DTA studies. // *Acta Phys. Pol. A.* - 1982. – V. 61. - № 1. - P. 47-51.
92. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. Исследование ионных движений и высокотемпературного фазового перехода в кристаллах  $(\text{NH}_4)\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$ . // *Физика твердого тела.* - 1984. - Т. 26. - №1. - С. 38-44.
93. Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Schagina N.M., Shuvalov L.A. Structural phase transitions to the state with anomalously high-ionic conductivity in some ferroelectric and ferroelastic crystals of the bisulfate group. // *Ferroelectrics Letters.* - 1984. - V. 2. - P. 25-28.
94. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперионный фазовый переход в дейтеросульфате цезия и его сегнетоэластические свойства. // *Кристаллография.* - 1984. - Т. 29. - №6. - С. 1203-1205.
95. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Sandler V.A., Shuvalov L.A. Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // *Ferroelectrics.* - 1988. - V. 81. - P. 1147-1150.
96. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Shuvalov L.A. High temperature phase transitions and proton conductivity in some KDP-family crystals. // *Ferroelectrics.* - 1989. - V. 100. - P. 135-141.
97. Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федосюк Р.М., Шувалов Л.А. Суперионная проводимость в кристалле  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , индуцированная высоким давлением. // *Кристаллография.* - 1985. - Т. 30. - №6. - С. 1121-1123.
98. Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Боброва Н.И. Суперионная проводимость и фазовая Р-Т-диаграмма  $\text{RbHSO}_4$ . // *Физика твердого тела.* - 1988. - Т. 30. - №9. - С. 2838-2841.
99. Ramasastry C., Ramaiah A.S. Electrical conduction in  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. // *J. Mater. Sci. Lett.* - 1981. - V. 16 (7). - P. 2011-2016.

100. 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. Кристаллографические данные и симметрия фаз гидросульфатов и гидроселенатов цезия. // Краткие сообщения ОИЯИ. - 1985. - Т. 13. - С. 18-28.
101. Jirak Z., Dlouha M., Vratislav S., Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Gordelii V.I., Datt I.D., Shuvalov L.A. A neutron diffraction study of the superionic phase in CsHSO<sub>4</sub>. // Physica Status Solidi A. Applications and Materials. - 1987. - V. 100. - P. 117-122.
102. Itoh K., Ukeda T., Ozaki T., Nakamura E. Redetermination of the structure of cesium hydrogensulfate. // Acta Cryst. C. - 1990. - V. 46. - P. 358-361.
103. Нозик Ю.З., Ляховицкая О.И., Щагина Н.М., Сарин В.А. Нейтронографическое исследование кристаллических структур фаз I, II, III гидросульфата цезия методом полнопрофильного анализа. // Кристаллография. - 1990. - Т. 35. - № 3. - С. 658-660.
104. Varma V., Rangavittal N., Rao C.N.R. A study of superionic CsHSO<sub>4</sub> and Cs<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>HSO<sub>4</sub> by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction. // Journal of Solid State Chemistry. - 1993. - V. 106. - P. 164-173.
105. Lipkowski J., Baranowski B., Lunden A. Structure of cesium hydrogen sulphate in two monoclinic phases. // Polish Journal of Chemistry. - 1993. - V. 67. - P. 1867-1876.
106. Chisholm C.R.I., Haile S.M. X-ray structure refinement of CsHSO<sub>4</sub> in phase II. // Materials Research Bulletin. - 2000. - V. 35. - P. 999-1005.
107. Меринов Б.В., Баранов А.И., Максимов Б.А., Шувалов Л.А. Кристаллическая структура CsDSO<sub>4</sub>. // Кристаллография. - 1986. - Т. 31. - № 3. - С. 450-454.
108. Меринов Б.В., Баранов А.И., Максимов Б.А., Шувалов Л.А. Кристаллическая структура суперионной фазы CsDSO<sub>4</sub> и фазовые переходы в гидро- и дейтеросульфатах (селенатах) цезия. // Кристаллография. - 1987. - Т. 32. - № 1. - С. 86-92.

109. Belushkin A.V., David W.I.F., Ibberson R.M., Shuvalov L.A. High-resolution neutron powder diffraction studies of the structure of CsDSO<sub>4</sub>. // *Acta Cryst. B.* - 1991. - V. 47. - P. 161-166.
110. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Датт И.Д., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Нейтронографическое исследование суперионного фазового перехода в гидро- и дейтероселенатах цезия. // *Кристаллография.* - 1986. - Т. 31. - № 6. - С. 1087-1094.
111. Дмитриев В.П., Лошкарев В.В., Рабкин Л.М., Шувалов Л.А., Юзюк Ю.И. Исследование спектров комбинационного рассеяния света кристаллов CsHSO<sub>4</sub>. // *Кристаллография.* - 1986. - Т.31. - №6. - С. 1138-1144.
112. Zetterströma P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. Structure and proton conduction in CsDSO<sub>4</sub>. // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 116. - P. 321-329.
113. Chisholm C.R.I., Jang Y.H., Haile S.M., Goddard W.A. Superprotonic phase transition of CsHSO<sub>4</sub>: a molecular dynamics simulation study. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 134103-1-134103-20.
114. Preisinger A., Mereiter K., Bronowska W. The phase transition of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CDP) at 505 K. // *Materials Science Forum.* – 1994. – V. 166. – P. 511-516.
115. Bronowska W. Comment on “Does the structural superionic phase transition at 231°C in CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> really not exist?” // *J. of Chemical Physics.* - 2001. — V. 114 (1). — P. 611-612.
116. Otomo J., Minagawa N., Wen C., Eguchi K., Takahashi H. Protonic conduction of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and its composite with silica in dry and humid atmospheres. // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 156. - P. 357-369.
117. Boysen D.A., Haile S.M., Liu H., Secco R.A. High-temperature behavior of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> under both ambient and high pressure conditions. // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 727-736.
118. Yamada K., Sagara T., Yamane Y., Ohki H., Okuda T. Superprotonic conductor CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> studied by <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR and X-ray diffraction. // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. - P. 557-562.

119. Bronowska W. High-temperature phenomena in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  polymeric transformations or polymorphic phase transitions? // *Materials Science - Poland*. - 2006. - V.24 (1). - P. 229-236.
120. Haile S.M., Chisholm C.R.I., Sasaki K., Boysen D.A., Uda T. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes. // *Faraday Discussions*. – 2007. – V. 134. – P. 17-39.
121. Botez C.E., Hermosillo J.D., Zhang J., Qian J., Zhao Y., Majzlan J., Chianelli R.R., Pantea C. High-temperature phase transitions in  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  under ambient and high-pressure conditions: a synchrotron X-ray diffraction study. // *J. of Chemical Physics*. – 2007. - V. 127. – P. 194701-1-194701-6.
122. Baranov A.I., Kopnin E.M., Grebenev V.V., Sin A., Dubitsky Yu., Caracino P. Kinetics of the thermal decomposition in  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  superprotonic crystal. // *Phys. Status Solidi A*. – 2009. – V. 206. - No. 1. – P. 36–41.
123. Lee K.-S. Hidden nature of the high-temperature phase transitions in crystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type: is it physical change? // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1996. - V. 57. - No. 3. - P. 333-342.
124. Ortiz E., Vargas R.A., Mellander B.-E. On the high-temperature phase transitions of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ : A polymorphic transition? A transition to a superprotonic conducting phase? // *J. of Chemical Physics*. - 1999. - V. 110. - No. 10. – P. 4847-4853.
125. Park J.-H., Kim C.-S., Choi B.-C., Moon B.K., Seo H.-J. Physical properties of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystal at high temperatures. // *J. of the Physical Society of Japan*. – 2003. - V. 72. - No. 6. - P. 1592–1593.
126. Park J.-H. Possible origin of the proton conduction mechanism of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystals at high temperatures. // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 054104-1-054104-6.
127. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal structure and ferroelectricity of Cesium Dihydrogen Phosphate  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 1976. - V. 34. - P. 475-481.

128. Nelmes R.J., Choudhary R.N.P. Structural studies of the monoclinic dihydrogen phosphates: a neutron-diffraction study of paraelectric  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // *Solid State Communications*. – 1978. - V. 26. - P. 823-826.
129. Frazer B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane G. One-dimensional ordering in ferroelectric  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  as studied with neutron scattering. // *Phys. Rev. B*. – 1979. – V. 20. - No. 7. – P. 2745-2754.
130. Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E. X-ray structural study of ferroelectric cesium dihydrogen phosphate at room temperature. // *J. of the Physical Society of Japan*. – 1980. - V. 48. - No. 6. – P. 2011-2014.
131. Bronowska W., Pietraszko A. X-ray study of the high-temperature phase transition of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystals. // *Solid State Communications*. – 1990. – V. 76. - No. 3. – P. 293-298.
132. Otomo J., Minagawa N., Wen Ch., Eguchi K., Takahashi H. Protonic conduction of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and its composite with silica in dry and humid atmospheres. // *Solid State Ionics*. - 2003. – V. 156. – P. 357-369.
133. Kim G., Griffin J.M., Blanc F., Haile S.M., Grey C.P. Characterization of the dynamics in the protonic conductor  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  by  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR spectroscopy and first-principles calculations: correlating phosphate and protonic motion. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015. - V. 137. – P. 3867-3876.
134. Sumita M., Osaka T., Makita Y. New phase transitions of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // *J. of the Physical Society of Japan*. – 1981. - V. 50. - No. 1. – P. 154-158.
135. Suzuki S., Arai K., Sumita M., Makita Y. X-ray diffraction study of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // *J. of the Physical Society of Japan*. – 1983. - V. 52. – P. 2394-2400.
136. Makita Y., Sumita M., Osaka T., Suzuki S. New phase transitions and superlattice formation in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // *Ferroelectrics*. – 1981. - V. 39. – P. 1017-1020.
137. Osaka T., Sumita M., Makita Y. Ferroelectricity of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // *J. of the Physical Society of Japan*. – 1983. - V. 52. - No. 4. – P. 1124-1126.

138. Hagiwara T., Itoh K., Nakamura E., Komukae M., Makita Y. Structure of monoclinic rubidium dideuteriumphosphate,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , in the intermediate phase. // *Acta Cryst. C.* – 1984. – V. 40. – P. 718-720.
139. Al-Karaghoul A. R., Abdul-Wahab B., Ajaj E., Sequeira A. A precision neutron diffraction study of tetragonal  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . // *Acta Cryst. B.* - 1978. – V. 34. – P. 1040-1042.
140. Choudhury R.R., Chitra R. Influence of N-H-O hydrogen bonds on the structure and properties of  $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)\text{H}_2\text{PO}_4$  proton glasses. A single crystal neutron diffraction study. // *J. of Physics: Condensed Matter.* – 2013. – V. 25(7). – P. 075902-1-075902-8.
141. Ferrari, A.; Nardelli, M.; Cingli, M. The orthoarsenates of cesium. // *Gazzetta Chimica Italiana.* – 1956. – V. 86. – P. 1174-1180.
142. Kennedy N., Nelmes R. Structural studies of  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  in its paraelectric and ferroelectric phases. // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1980. – V. 13. – P. 4841-4853.
143. Botez C.E., Martinez H., Tackett R.J., Chianelli R.R., Zhang J., Zhao Y. High-temperature crystal structures and chemical modifications in  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2009. – V. 21. – P. 325401-1-325401-7.
144. Botez C.E., Carbajal D., Adiraju V.A.K., Tackett R.J., Chianelli R.R. Intermediate-temperature polymorphic phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : a synchrotron X-ray diffraction study. // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* – 2010. – V. 71. – P. 1576-1580.
145. Richter C., Novikov D.V., Mukhamedzhanov E.Kh., Borisov M.M., Akimova K.A., Ovchinnikova E.N., Oreshko A.P., Stempfer J., Zschornak M., Mehner E., Meyer D.C., Dmitrienko V.E. Mechanisms of the paraelectric to ferroelectric phase transition in  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  probed by purely resonant X-ray diffraction. // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89. - P. 094110-1-094110-9.
146. Loopstra L.H., MacGillavry V.H. The crystal structure of  $\text{KHSO}_4$  (mercallite). // *Acta Cryst.* - 1958. - V. 11. - P. 349-354.

147. Cruickshank D.W.J. Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. VIII.  $\text{KHSO}_4$  (mercallite). // *Acta Cryst.* - 1964. - V. 17. - P. 682-683.
148. Cotton F.A., Frenz B.A., Hunter D.L. The structure of potassium hydrogensulfate. // *Acta Cryst. B.* - 1975. - V. 31. - P. 302-304.
149. Swain D., Guru Row T.N. In situ crystallography of  $\text{KHSO}_4$ : probing the kinetic pathway for the evolution of a pyrolysis reaction in the crystalline state. // *Inorganic Chemistry.* - 2008. - V. 47. - No 19. - P. 8613-8615.
150. Payan F., Haser R. On the hydrogen bonding in potassium hydrogen sulphate. Comparison with a previous crystal structure determination. // *Acta Cryst. B.* - 1976. - V. 32. - P. 1875-1879.
151. Fukami T., Tahara S., Nakasone K. Thermal properties and structures of  $\text{CsHSO}_4$  and  $\text{CsDSO}_4$  crystals. // *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry.* - 2014. - V. 4(6). - P. 1-17.
152. Yoshida Y., Matsuo Y., Ikehata S. NMR study on phase transitions in  $\text{KHSO}_4$ . // *Ferroelectrics.* - 2004. - V. 302. - P. 85-90.
153. Baran J., Lis T. Structure of potassium hydrogenselenate. // *Acta Cryst. C.* - 1986. - V. 42. - P. 270-272.
154. Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Александрова И.П., Тотц Й., Михель Д. Исследование ионной подвижности в кристалле  $\text{KHSeO}_4$  методом ЯМР. // *Физика твердого тела.* - 2004. - Т. 46. - №10. - С. 1784-1789.
155. Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Александрова И.П., Michel D. Микромеханизм протонной проводимости в кристалле  $\text{KHSeO}_4$ . // *Физика твердого тела.* - 2006. - Т. 48. - №9. - С. 1606-1609.
156. Mumme W.G. Alkali metal ordering and hydrogen bonding in the system  $\text{KHSO}_4$  -  $\text{RbHSO}_4$ : The crystal structures of  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4$  ( $x=0.3-0.55$ ) and  $\text{RbHSO}_4$ . // *Acta Cryst. B.* - 1973. - V. 29. - P. 1076-1083.
157. Ashmore J.P., Petch H.E. The structure of  $\text{RbHSO}_4$  in its paraelectric phase. // *Canadian Journal of Physics.* - 1975. - V. 53. - P. 2694-2702.

158. Itoh K., Ohno H., Kuragaki S. Disordered structure of ferroelectric rubidium hydrogen sulfate in the paraelectric phase. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1995. - V. 64. - P. 479-484.
159. Nalini G., Guru Row T.N. Phase transitions in rubidium hydrogen sulfate: crystal structures at 293 K and 200 K. // *Phase Transition*. - 2003. - V. 76 (11). - P. 923-934.
160. Nelmes R.J. An X-ray diffraction of the crystal structure of ammonium hydrogen sulphate above the ferroelectric transition. // *Acta Cryst. B*. - 1971. - V. 27. - P. 272-281.
161. Nelmes R.J. The structure of ammonium hydrogen sulphate in its ferroelectric phase and the ferroelectric transition. // *Ferroelectrics*. - 1972. - V. 4. - P. 133-140.
162. Itoh K., Moriyoshi C. Structural study of phase transition in ferroelectric  $\text{RbHSO}_4$ . // *Ferroelectrics*. - 2003. - V. 285. - P. 91-104.
163. Poprawski R., Mroz J., Czapla Z., Sobczyk L. Ferroelectric properties and domain structure in  $\text{RbHSeO}_4$  crystals. // *Acta Phys. Pol.* - 1979. - V. A55. - № 5. - P. 641-646.
164. Czapla Z., Lis T., Sobczyk L. Ferroelectric properties of  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  crystals. // *Phys. status solidi A*. - 1979. - V. 51. - № 2. - P. 609-612.
165. Suzuki S., Osaka T., Makita Y. Successive phase transitions in ferroelectric  $\text{RbHSeO}_4$ . // *J. of the Physical Society of Japan*. - 1979. - V. 47. - № 5. - P. 1741-1742.
166. Czapla Z., Lis T., Sobczyk L., Waskowska A., Mroz J., Poprawski P. Ferroelectric properties of rubidium and ammonium hydrogen selenates. // *Ferroelectrics*. - 1980. - V. 26. - № 1-4. - P. 771-774.
167. Розанов О.В., Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Александрова И.П. Исследование механизмов фазовых переходов в сегнетоэлектриках  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  и  $\text{RbHSeO}_4$  методом ЯМР. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* - 1983. - Т. 47. - № 4. - С. 719-722.

168. Розанов О.В., Москвич Ю.Н., Суховский А.А. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в кислом селенате рубидия методом ЯМР высокого разрешения  $^{77}\text{Se}$ . // ФТТ. - 1983. - Т. 25. - № 2. - С. 376-380.
169. Александрова И.П., Блат Д.Х., Зиненко В.И., Москвич Ю.Н., Суховский А.А. Последовательность фазовых переходов в кристаллах семейства гидроселената аммония. // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1987. - Т. 51. - № 10. - С. 1688-1698.
170. Waskowska A., Olejnik S., Lukaszewicz K., Glowiak I. Rubidium hydrogenselenate. // Acta Cryst. B. - 1978. - V. 34. - № 11. - P. 3344-3346.
171. Waskowska A., Olejnik S., Lukaszewicz K., Czapla Z. Rubidium hydrogen selenate ( $\text{RbHSeO}_4$ ) - paraelectric phase. // Cryst. Struct. Comm. - 1980. - V. 9. - P. 663-669.
172. Mroz J., Czapla Z. Examination of phase transition and isotopic effect in the hydrogen rubidium selenate from observations of domain structure. // Acta Phys. Pol. A. - 1981. - V. 59. - № 5. - P. 571-573.
173. Czapla Z., Sobszyk L., Mroz J. Isotopic effect in ferroelectric rubidium hydrogen selenate crystals. // Phys. status solidi A. - 1982. - V. 70. - № 1. - P. 73-78.
174. Brach I., Jones D.J., Roziere J. The crystal structure of  $\text{RbHSeO}_4$ : a neutron diffraction study of the paraelectric phase. // J. Solid State Chem. - 1983. - V. 48. - P. 401-406.
175. Aleksandrova I.P., Rozanov O.V., Sukhovsky A.A., Moskvich Y.N. Detection of the incommensurate modulation of the hydrogen bond double minimum potential in the phase of  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ . // Phys. Lett. A. - 1983. - V. 95. - № 6. - P. 339-342.
176. Czapla Z., Czupinsky O., Sobczyk L. Phase situation in ferroelectric  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  crystals with various degrees of deuteration. // Solid State Comm. - 1984. - V. 51. - № 5. - P. 309-312.
177. Sukhovsky A.A., Moskvich Y.N., Rozanov O.V., Aleksandrova I.P. Polymorphism of the highly deuterated ammonium hydrogen selenite. // Ferroelectrics Lett. - 1984. - V. 3. - № 2. - P. 45-52.

178. Aleksandrova I.P., Moskvich Y.N., Rozanov O.V., Sadreev A.P., Seryukova I.V., Sukhovsky A.A. The study of ferroelectric and modulated phase of ammonium hydrogen selenite. // *Ferroelectrics*. - 1986. - V. 67. - P. 63-84.
179. Sukhovsky A.A., Aleksandrova I.P., Moskvich Y.N., Rozanov O.V. Phase diagram of monoclinic and orthorhombic ammonium hydrogen selenite. // *Phys. status solidi A*. - 1988. - V. 105. - № 1. - P. 145-152.
180. Александров К.С., Круглик А.И., Мисюль С.В., Симонов М.А. Структура кислого селената аммония при комнатной температуре. // *Кристаллография*. - 1980. - Т. 25. - № 6. - С. 1142-1147.
181. Круглик А.И., Мисюль С.В., Александров К.С. Кристаллическая структура сегнетоэлектрической фазы кислого селената аммония. // *Докл. АН СССР*. - 1980. - Т. 255. - № 2. - С. 344-348.
182. Waskowska A., Czapla Z. Ammonium deuterium selenate and rubidium deuterium selenite. // *Acta Cryst. B*. - 1982. - V. 38. - № 7. - P. 2017-2020.
183. Aleksandrova I.P., Sukhovsky A.A., Rozanov O.V., Moskvich Y.N., Sadreev A.P. Nonequilibrium processes in the crystals with competing interactions:  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ . // *Ferroelectrics*. - 1985. - V. 64. - № 1. - P. 79-86.
184. Sears V.F. Thermal-neutron scattering length. // *Atomic Energy of Canada Limited*. - AECL - 8490. - Chalk River. - Canada. - 1984.
185. Santoro A. Characterization of twinning. // *Acta Cryst. A*. - 1974. - P. 224-231.
186. Donnay G., Donnay J.D.H. Classification of triperiodic twins. // *Canad. Mineral.* - 1974. - V. 12. - P. 422-425.
187. Wondratschek H., Jeitschko W. Twin domains and antiphase domains. // *Acta Cryst. A*. - 1976. - V. 32. - P. 664-666.
188. Сирота М.И., Максимов Б.А. Программа уточнения атомных структур полидоменных кристаллов. // *Кристаллография*. - 1984. - Т. 29. - № 1. - С. 34-38.

189. Кондратюк И.П., Лошманов А.А., Мурадян Л.А., Максимов Б. А., Сирота М.И., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. Нейтронографическое исследование структуры кристаллов  $\text{NdF}_3$ . // Кристаллография. - 1988. - Т. 33. - № 1. - С. 105-110.
190. Gesi K. Pressure-induced ferroelectricity in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1976. - V. 41. - № 4. - P. 1437-1438.
191. Osaka T., Makita Y., Gesi K. Ferroelectricity of deuterated triammonium deuterium disulfate and isotope effect on ferroelectric activity. // J. Phys. Soc. Japan. - 1977. - V. 43. - № 3. - P. 933-936.
192. Gesi K. Ferroelectric phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1977. - V. 43. - № 6. - P. 1949-1953.
193. Ichikawa M. Phase transitions in trirubidium hydrogen disulfate  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1978. - V. 45. - № 1. - P. 355-356.
194. Ichikawa M. Phase transitions in trirubidium hydrogen diselenate  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1979. - V. 47. - № 2. - P. 681-682.
195. Suzuki S. Dilatometric study on the successive phase transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1979. - V. 47. - № 4. - P. 1205-1209.
196. Gesi K. Dielectric properties and phase transitions in  $\text{X}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{X}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  crystals (X: K, Pb). // J. Phys. Soc. Japan. - 1980. - V. 48. - № 3. - P. 886-889.
197. Yokota S., Makita Y., Takagi Y. Ferroelastic phase transition in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 1982. - V. 51. - № 5. - P. 1461-1468.
198. Suzuki S., Makita Y. The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // Acta Cryst. B. - 1978. - V. 34. - № 3. - P. 732-735.
199. Leclaire A., Ledesert M., Monier J.C., Daoud A., Damak M. Structure du disulfate acide de triammonium. // Acta Cryst. B. - 1985. - V. 41. - № 4. - P. 209-213.
200. Fortier S., Fraser M.E., Heyding R.D. Structure of trirubidium hydrogen bisulfate,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // Acta Cryst. C. - 1985. - V. 41. - № 8. - P. 1139-1141.
201. Zachariasen W.H. A general theory of X-ray diffraction in crystals. // Acta Cryst. - 1967. - V. 23. - № 4. - P. 558-564.

202. International Tables for X-ray Crystallography. V. 4. Eds J.A. Ibers, W.C. Hamilton. - Birmingham: Kynoch Press, 1974. - P. 72-98.
203. Bohn A., Melzer R., Sonntag R., Lechner R.E., Schuck G., Langer K. Structural study of the high and low temperature phases of the proton conductor  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 77. – P. 111-117.
204. Melzer R., Wessels T., Reehuis M. The structure of the proton conducting phase of  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  at 470 K. // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 92. – P. 119-127.
205. Magome E., Sawada K., Komukae M. X-ray structure analysis of  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  in the high-temperature phase. // *Ferroelectrics*. - 2009. - V. 378. - P. 157-162.
206. Kiyonagi R., Ichikawa Y., Noda Y. Proton conduction path in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  studied by high temperature neutron single crystal diffraction. // *Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference*. – JPS Conf. Proc. - 2014. – V. 1 – P. 012034-1-012034-6.
207. Baranov A.I., Merinov B.V., Tregubchenko A.B., Shuvalov L.A., Shchagina N.M. Phase transitions, structure, protonic conductivity and dielectric properties of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  and  $\text{Cs}_3(\text{H,D})(\text{SeO}_4)_2$ . // *Ferroelectrics*. - 1988. - V. 81. - P. 187-191.
208. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A. Structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  in high-temperature phases I and II. // *Acta Cryst. C*. - 1993. - V. 49. - P. 430-433.
209. Fukami T., Horiuchi K., Nakasone K., Furukawa K. Crystal structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  in phase I. // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1996. - V. 35. - P. 2253-2254.
210. Matsuo Y., Kawachi S., Shimizu Y., Ikehata S. Trivalentium hydrogen bis(sulfate),  $\text{Tl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , in the super-ionic phase by X-ray powder diffraction. // *Acta Cryst. C*. - 2002. - V. 58. - P. i92-i94.
211. Shikanai F., Kiyonagi R., Yonemura M., Sulistyantiyas D., Iwase K., Wuernisha T., Mori K., Ishigaki T., Ikeda S., Kamiyama T. Neutron powder diffraction study on the high-temperature phase of  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . // *Physica B*. – 2006. – V. 385–386. – P. 156–159.

212. Parry G.S., Glasser L. A crystallographic investigation and the twinning behaviour of tripotassium hydrogen disulphate,  $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$ . // *Z. Kristallogr.* - 1960. - V.113. - P.57- 64.
213. Noda Y., Uchiyama S., Kafuku K., Kasatani H., Terauchi H. Structural analysis and hydrogen bond character of  $K_3H(SO_4)_2$ . // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1990. - V. 59. - No 8. - P. 2804-2810.
214. Chisolm C.R.I., Haile S.M. High-temperature phase transitions in  $K_3H(SO_4)_2$ . // *Solid State Ionics.* - 2001. - V. 145. – P. 179-184.
215. Chen R.H., Chang R.Y., Shern C.S., Fukami T. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in  $K_3H(SO_4)_2$  single crystals. // *J. Phys. Chem. Solids.* - 2003. - V. 64. - P.553-563.
216. Matsuo Y., Hatori J., Nakashima Y., Ikehata S. Superprotonic and ferroelastic phase transition in  $K_3H(SO_4)_2$ . // *Solid State Commun.* - 2004. - V. 130. - P. 269-274.
217. Swain D., Guru Row T.N. Analysis of phase transition pathways in  $X_3H(SO_4)_2$  ( $X = Rb, NH_4, K, Na$ ): variable temperature single-crystal X-ray diffraction studies. // *Inorganic Chemistry.* - 2007. – V. 46. - No 11. – P. 4411-4421.
218. Baranov A.I., Grebenev V.V., Bismaer U., Ludwig J. Structural phase transitions and solid state chemical reactions in complex potassium hydrogen sulfate salts driven by fast proton diffusion. // *Ferroelectrics.* - 2008. - V. 369. - P. 108-116.
219. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Structure Determination Software Programs (*JANA2000*). // 2005. Institute of Physics. Praha. Czech Republic.
220. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. // *J. Appl. Cryst.* - 1985. - V. 18. - P. 367-370.
221. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. // *Acta Cryst.* - 1967. - V. 22. - P. 151-152.

222. Matsumoto Y., Shimada K., Tsuru K. Negative isotope effect on the superprotonic transition point and the behavior of the  $\text{SO}_4$   $\nu_1$ -internal modes in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. - 2013. - V. 82. - P. 104601-1-104601-4.
223. Ostrowski A., Bednarski W. High-temperature phase transition and multiphase state formation in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  superprotonic conductor. // Solid State Ionics. - 2017. - V. 301. - P. 152-155.
224. Friese K., Aroyo M.I., Schwalowsky L., Adiwidjaja G., Bismayer U. The disordered high-temperature structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and its relationship to the room-temperature phase. // Journal of Solid State Chemistry. - 2002. - V. 165. - P. 136-147.
225. Schroeder R., Lippincott E.R. Potential function model of hydrogen bonds. II // Journal of Physical Chemistry. - 1957. - V. 61. - P. 11-18.
226. Bourguiba N., Jouini T. Crystallographic data and morphology of  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and ternary system  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . // C. R. Acad. Sci. Paris. - 1989. - T. 309, Série II. - P. 1643-1648.
227. Якушкин Е.Д., Баранов А.И. Квазиобратимый суперпротонный фазовый переход в кристалле  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . // ФТТ. - 2000. - Т. 42. - Вып. 8. - С. 1474-1478.
228. Vrtnik S., Apih T., Klanjšek M., Jeglič P., Lahajnar G., Kirpichnikova L.F., Baranov A.I., Dolinšek J. Dynamics of the superprotonic conductor  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  studied by means of nuclear magnetic resonance. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. - V. 16. - P. 7967-7977.
229. Oxford Diffraction *CrysAlis PRO*. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England. 2011.
230. Haile S.M., Kreuer K.-D., Maier J. Structure of  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  – a new compound with a superprotonic phase transition. // Acta Cryst. B. - 1995. - V. 51. - P. 680-687.

231. Haile S.M., Calkins P.M., Boysen D. Structure and vibrational spectrum of  $\beta$ - $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{2-x}(\text{P}_{1-x}\text{S}_x)\text{O}_4)$  ( $x \approx 0,5$ ), a new superprotonic conductor, and a comparison with  $\alpha$ - $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . // *Journal of Solid State Chemistry*. - 1998. - V. 139. - P. 373-387.
232. Haile S.M., Calkins P.M. X-ray diffraction study of  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , a new solid acid with a unique hydrogen-bond network. // *Journal of Solid State Chemistry*. - 1998. - V. 140. - P. 251-265.
233. Troyanov S.I., Morozov I.V., Rybakov V.B., Stiewe A., Kemnitz E. New cesium hydrogen selenate phosphates: synthesis and crystal structures. // *J. of Solid State Chemistry*. - 1998. - V. 141. - P. 317-322.
234. Chisholm C.R.I., Haile S.M. Structure and thermal behavior of the new superprotonic conductor  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . // *Acta Cryst. B*. - 1999. - V. 55. - P. 937-946.
235. Stiewe A., Sonntag R., Troyanov S.I., Hansen T., Kemnitz E. Synthesis and structure determination of  $\text{Rb}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Rb}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  by X-ray single crystal and neutron powder diffraction. // *J. of Solid State Chemistry*. - 2000. - V. 149. - P. 9-15.
236. Stiewe A., Kemnitz E. Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{K}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , and  $\text{Na}(\text{HSO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)$ . // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2000. - V. 626. - P. 2004-2011.
237. Смирнов Л.С., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Бобровиц-Сарга Л., Натканец И., Ваплак С. Низкотемпературные фазовые переходы и динамика аммония в кристаллах  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // *ФТТ*. - 2001. - Т. 43. - Вып. 1. - С. 115-123.
238. Jaouadi K., Zouari N., Mhiri T., Giorgi M. X-ray single crystal, vibrational and phase transitions in the mixed  $\text{Rb}_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . // *Phase Transitions*. - 2005. - V. 78. - No 7-8. - P. 627-638.

239. Jaouadi K., Zouari N., Mhiri T., Daoud A., Jannin M. Structural and vibrational study of a new mixed dipotassium hydrogenselenate dihydrogenphosphate  $K_2(HSeO_4)_{1.5}(H_2PO_4)_{0.5}$ . // J. of Alloys and Compounds. - 2006. - V. 413. - P. 46-53.
240. Zouari N., Jaouadi K., Mhiri T. Structural, vibrational study and superprotonic behavior of a new mixed dipotassium hydrogenselenate dihydrogenphosphate  $K_2(HSeO_4)_{1.5}(H_2PO_4)_{0.5}$ . // Solid State Ionics. - 2006. - V. 177. - P. 237-244.
241. Amri M., Zouari N., Mhiri T., Pechev S., Gravereau P., Von Der Muhll R. Structural, vibrational and dielectric properties of new potassium hydrogen sulfate arsenate:  $K_4(SO_4)(HSO_4)_2(H_3AsO_4)$ . // J. of Physics and Chemistry of Solids. - 2007. - V. 68. - P. 1281-1292.
242. Zouari N., Jaouadi K., Mhiri T., Daoud A., Lebraud E., Gravereau P. Synthesis, X-ray structure and thermal behavior of the new superprotonic conductor  $Cs_2(HSeO_4)(H_2PO_4)$ . // J. of Molecular Structure. - 2007. - V. 842. - P. 81-92.
243. Yamane Y., Yamada K., Inoue K. Superprotonic solid solutions between  $CsHSO_4$  and  $CsH_2PO_4$ . // Solid State Ionics. - 2008. - V. 179. - P. 483-488.
244. Martsinkevich V.V., Ponomareva V.G. Double salts  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$  ( $M = Na, K, Rb$ ) as proton conductors. // Solid State Ionics. - 2012. - V. 225. - P. 236-240.
245. Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G. Transport and structural properties of  $(1-x)CsHSO_4-xKH_2PO_4$  mixed compounds. // Solid State Ionics. - 2012. - V. 225. - P. 250-254.
246. Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе  $CsH_2PO_4-CsHSO_4$ . // Неорганические материалы. - 2012. - Т 48. - № 2. - С. 231-238.
247. Amri M., Jaouadi K., Zouari N., Mhiri T., Mauvy F., Pechev S., Gravereau P. Structural, vibrational study and conductivity investigation of a new mixed dipotassium hydrogenselenate dihydrogenarsenate  $K_2(HSeO_4)_{1.5}(H_2AsO_4)_{0.5}$ . // J. of Physics and Chemistry of Solids. - 2013. - V. 74. - P. 737-745.

248. Багрянцева И.Н., Дунюшкина Л.А., Пономарева В.Г. Особенности структурных и транспортных свойств соединений в системе  $\text{CsHSO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$  с высоким содержанием дигидрофосфата калия. // *Электрохимия*. - 2013. - Т 49. - № 1. - С. 57-63.
249. Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г. Протонная проводимость и фазовый состав смешанных солей в системах  $\text{MH}_2\text{PO}_4\text{-CsHSO}_4$  ( $M = \text{Cs}, \text{K}$ ). // *Физика твердого тела*. - 2016. - Т 58. - Вып. 8. - С. 1595-1601.
250. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран. // *Успехи химии*. - 2009. - Т. 78. - №11. - С. 1094-1112.
251. Oh S., Insani E.K., Nguyen V.H, Kawamura G., Muto H., Sakai M., Matsuda A. Mechanochemically synthesized  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  composites as proton-conducting electrolytes for fuel cell systems in a dry atmosphere. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* - 2011. - V. 12. – P. 034402-034407.
252. Пономарева В.Г., Шутова Е.С. Новые среднетемпературные протонные электролиты на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и силикофосфатных матриц. // *Неорганические материалы*. - 2014. - Т 50. - № 10. - С. 1135-1140.
253. Thoi V.S., Usiskin R.E., Haile S.M. Platinum-decorated carbon nanotubes for hydrogen oxidation and proton reduction in solid acid electrochemical cells. // *Chemical Science*. – 2015. – V. 6. – P. 1570-1577.
254. Коморников В.А., Зимина Г.В., Смирнова А.Г., Гребенев В.В., Долбина В.В. // *Журн. неорг. химии*. - 2012. - Т. 57. - Вып. 4. - С. 540-546.
255. Макарова И.П., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Товбис А.Б., Орбеладзе П.В. Локализация атомов водорода в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$  рентгеновским методом. // *Кристаллография*. - 1984. - Т. 29. - № 3. - С. 445-449.
256. Kemnitz E., Werner C., Troyanov S.I. Reinvestigation of crystalline sulfuric acid and oxonium hydrogensulfate. // *Acta Cryst. C*. – 1996. - V. 52. - P. 2665–2668.
257. Souhassou M., Espinosa E., Lecomte C., Blessing R.H. Experimental electron density in crystalline  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . // *Acta Cryst. B*. - 1995. - V. 51. – P. 661–668.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Кристаллы $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$ : фазы и их основные кристаллографические характеристики

**Таблица А1.** Температуры фазовых переходов кристаллов  $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$  и кристаллографические характеристики фаз

Кристалл	$T_{\text{фп}}$ (К) / $P$ (ГПа)	Фаза	Пр. гр.	Температура измерений $T$ (К), $Z$ , параметры элементарной ячейки $a, b, c$ (Å), $\alpha, \beta, \gamma$ (град), $V$ (Å <sup>3</sup> )	Ссылка
CsHSO <sub>4</sub>	414  330	I	$I4_1/amd$	$T=414, Z=4, a=b=5.718(3), c=14.232(9), V=465.3$	[101]
		II	$P2_1/c$	$T=380, Z=4, a=7.729(5), b=8.092(5), c=7.668(9), \beta=110.9(1), V=448.0$	[100]
		III	$P2_1/c$	$T=311, Z=4, a=8.223(4), b=5.814(3), c=10.99(1), \beta=119.4(1), V=457.7$	[100]
CsDSO <sub>4</sub>	412 К	I	$I4_1/amd$	$T=448, Z=4, a=b=5.74147(9), c=14.3151(3), V=471.89(2)$	[109]
		II	$P2_1/c$	$T=300, Z=4, a=7.78013(9), b=8.13916(2), c=7.72187(9), \beta=111.8720(4), V=453.78(7)$	
CsHSeO <sub>4</sub> (CsDSeO <sub>4</sub> )	401 К	I	$I4_1/amd$	406 К, $Z = 4, a=b=5.906(4), c=14.43(1), V = 503.3(6)$	[110]
		II	$P2_1/c$	комн. темп., $Z = 4, a=7.972(4), b=8.427(4), c=7.811(6), \beta=111.2(1), V = 489.2$ (комн. темп., $Z = 4, a=7.983(2), b=8.427(3), c=7.814(3), \beta=111.3(1), V = 489.8$ )	
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (CsD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	504 К (501 К)	I	$Pm\bar{3}m$	$T=510, Z=1, a=4.9615, V=122.13$ ( $T=485, Z = 1, a=4.940(1), V = 120.55(4)$ )	[121] [119]
		II	$P2_1/m$	$T=297, Z=2, a=4.879, b=6.385, c=7.909, \beta=107.7, V=234.7$ ( $T=298, Z = 2, a=4.885(1), b=6.387(1), c=7.918(2), \beta=107.64(2), V = 235.4$ )	[114] [129]

Таблица А1. Продолжение

Кристалл	$T_{\text{фп}}$ (К) / $P$ (ГПа)	Фаза	Пр. гр.	Температура измерений $T$ (К), $Z$ , параметры элементарной ячейки $a, b, c$ (Å), $\alpha, \beta, \gamma$ (град), $V$ (Å <sup>3</sup> )	Ссылка
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	? 363 К		$P2_1/m$	$T=423, Z=2, a=4.871(4), b=6.299(5), c=7.868(6), \beta=109.15(3), V=228.0(1)$	[143]
			$I\bar{4}2d$	Комн. темп., $Z=4, a=b=7.622(7), c=7.315(9), V=424.96$	[139]
RbD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	? 377 К 317 К		$P2_1/m$	$T=430, Z=2, a=4.804(1), b=6.202(1), c=7.737(2), \beta=109.08(3), V=217.84(7)$	[119]
			$P2_1/c$	$T=332, Z=4, a=7.683(1), b=6.170(1), c=9.560(1), \beta=109.10(1), V=428.24$	[138]
			$P2_1$	Комн. темп., $Z=8, a=15.352(2), b=6.184(1), c=9.566(2), \beta=108.8(1), V=859.71$	[135]
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	? 463		$P2_1/m$	$T=478, a=7.590, b=6.209, c=4.530, \beta=107.36, V=203.76$	[144]
			$I-42d$	$T=295, Z=4, a=b=7.4521(4), c=6.974(2), V=387.29$	[33]
(NH) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>			$I-42d$	Комн. темп., $Z=4, a=b=7.511(3), c=7.556(5), V=426.27$	[140]
CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	435		?	?	
			$I-42d$	Комн. темп., $Z=4, a=b=7.98(1), c=7.87(2), V=501.16$	[141]
KHSO <sub>4</sub>	463 К		$Bbcm$	$T=463, Z=16, a=8.429(1), b=9.894(1), c=19.195(2), V=1600.8(3)$	[149]
			$Pbca$	$T=293, Z=16, a=8.415(7), b=9.796(8), c=18.967(2), V=1563.5(2)$	
KHSeO <sub>4</sub>	417 К		?	?	[153]
			$Pbca$	Комн. темп., $Z=16, a=8.690(9), b=10.053(9), c=19.47(2), V=1700.9$	

Таблица А1. Продолжение

Кристалл	$T_{\text{фп}}$ (К) / $P$ (ГПа)	Фаза	Пр. гр.	Температура измерений $T$ (К), $Z$ , параметры элементарной ячейки $a, b, c$ (Å), $\alpha, \beta, \gamma$ (град), $V$ (Å <sup>3</sup> )	Ссылка
RbHSO <sub>4</sub>	0.29 ГПа		?	?	[157]
			$P2_1/c$	Комн. темп., $Z=8, a=14.354(14), b=4.618(7), c=14.808(13), \beta=120.9, V=842.08$	
(NH) <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.4 ГПа		?	?	[160]
			$P2_1/c$	Комн. темп., $Z=8, a=14.37(2), b=4.60(1), c=14.82(2), \beta=120.91(1), V=840.56$	
RbHSeO <sub>4</sub>	446 К		?	?	[174]
	371 К		$B2$	$T=387, Z=6, a=19.925(5), b=4.629(3), c=7.635(3), \gamma=102.65(1), V=687.1$	
			$P-1$	Комн. темп., $Z=6, a=19.359(3), b=4.619(3), c=7.572(4), \alpha=90.60(5), \beta=89.80(5), \gamma=90.73(5), V=676.99$	[170]
(NH) <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>	417 К		?	?	[180]
	262 К		$B2$	$T=293, Z=6, a=19.745(75), b=4.611(9), c=7.552(4), \gamma=102.4(2), V=671.06$	
	251 К		?	?	
			$P1$	$T=223, Z=3, a=10.487(4), b=4.598(2), c=7.507(4), \alpha=90.02(4), \beta=110.91(4), \gamma=101.67(4), V=330.11$	[181]

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Структурные данные для кристаллов RbHSeO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>

**Таблица В1.** Координаты и эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $B_{\text{изо}}^*$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры RbHSeO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>. Для образца RbHSeO<sub>4</sub> при 293 К приведены величины в двух колонках для атомов, которые были симметрично-эквивалентными в фазе B2

		RbHSeO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>		
		293 К		383 К	293 К	400 К
Rb1 (N1)	$x/a$	0.9998(1)		0	0	0
	$y/b$	0.0027(5)		0	0	0
	$z/c$	0.4881(3)		0.4876(6)	0.4810(9)	0.4800(10)
	$B_{\text{изо}}$	2.33(2)		3.16(5)	2.71(7)	4.35(20)
Rb2 (N2)	$x/a$	0.16535(9)	0.83461(9)	0.16552(9)	0.1650(1)	0.1652(3)
	$y/b$	0.5788(5)	0.4195(5)	0.5827(5)	0.5728(8)	0.5807(10)
	$z/c$	0.0852(3)	0.0879(3)	0.0862(5)	0.0880(8)	0.0899(9)
	$B_{\text{изо}}$	2.32(3)	2.33(2)	3.04(3)	2.69(5)	4.27(9)
Se1	$x/a$	0.00129(7)		0	0	0
	$y/b$	0.0101(3)		0	0	0
	$z/c$	0.0000(2)		0	0	0
	$B_{\text{изо}}$	1.53(2)		2.04(3)	1.46(6)	2.40(10)
Se2	$x/a$	0.16745(7)	0.83259(7)	0.16745(8)	0.1676(1)	0.1675(3)
	$y/b$	0.6983(3)	0.2995(3)	0.6983(3)	0.6991(7)	0.6962(9)
	$z/c$	0.5768(2)	0.5776(2)	0.5768(5)	0.5784(7)	0.5777(8)
	$B_{\text{изо}}$	1.70(2)	1.73(2)	2.17(2)	1.75(4)	2.92(8)
O1	$x/a$	0.0302(1)	0.9703(1)	0.0294(1)	0.0301(3)	0.0289(5)
	$y/b$	0.2884(5)	0.7163(5)	0.2846(6)	0.284(1)	0.287(1)
	$z/c$	0.8695(3)	0.8603(3)	0.8654(5)	0.8634(9)	0.865(1)
	$B_{\text{изо}}$	2.22(3)	2.25(3)	2.99(4)	2.36(7)	4.1(2)
O2	$x/a$	0.0628(1)	0.9359(1)	0.0632(1)	0.0635(3)	0.0637(5)
	$y/b$	0.9378(7)	0.0499(7)	0.9450(7)	0.941(1)	0.945(2)
	$z/c$	0.1190(3)	0.1160(3)	0.1163(5)	0.1174(9)	0.116(1)
	$B_{\text{изо}}$	2.58(4)	2.68(4)	3.39(5)	2.74(8)	4.4(2)
O3	$x/a$	0.1942(1)	0.8055(1)	0.1938(1)	0.1939(3)	0.1935(5)
	$y/b$	0.4711(5)	0.5281(5)	0.4706(6)	0.468(1)	0.468(1)
	$z/c$	0.7096(4)	0.7113(4)	0.7100(5)	0.7130(9)	0.710(1)
	$B_{\text{изо}}$	2.50(3)	2.52(3)	3.31(5)	2.49(8)	4.2(2)

Таблица В1. Продолжение

		RbHSeO <sub>4</sub>			NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>	
		293 K		383 K	293 K	400 K
O4	$x/a$	0.2303(2)	0.7700(1)	0.2299(2)	0.2312(3)	0.2295(5)
	$y/b$	0.9011(7)	0.0946(7)	0.9000(7)	0.905(1)	0.903(2)
	$z/c$	0.4704(4)	0.4690(4)	0.4705(6)	0.474(1)	0.471(1)
	$B_{\text{из0}}$	3.26(5)	3.27(5)	4.29(7)	3.82(10)	5.9(2)
O5	$x/a$	0.1318(1)	0.8680(1)	0.1324(2)	0.1314(3)	0.1323(5)
	$y/b$	0.9202(5)	0.0797(5)	0.9194(6)	0.918(1)	0.917(1)
	$z/c$	0.7149(4)	0.7146(4)	0.7138(6)	0.716(1)	0.715(1)
	$B_{\text{из0}}$	2.64(4)	2.64(4)	3.48(5)	2.79(9)	4.2(2)
O6	$x/a$	0.1045(1)	0.8960(1)	0.1046(2)	0.1047(3)	0.1060(5)
	$y/b$	0.5314(7)	0.4621(7)	0.5350(8)	0.533(1)	0.530(2)
	$z/c$	0.4522(4)	0.4560(4)	0.4544(6)	0.453(1)	0.454(1)
	$B_{\text{из0}}$	3.00(4)	2.91(4)	3.67(6)	3.36(10)	5.3(2)
H1 <sub>2</sub> **	$x/a$	0.9964(2)		0.0025(9)	0.003(2)	0.001(6)
	$y/b$	0.5482(9)		0.4466(17)	0.451(3)	0.451(10)
	$z/c$	0.8718(6)		0.8737(14)	0.871(3)	0.873(2)
	$B_{\text{из0}}$	2.73(6)		3.5(2)	2.9(3)	7(1)
H1 <sub>1</sub> ***	$x/a$			0	0	0
	$y/b$			0.05	0.5	0.5
	$z/c$			0.8737(14)	0.871(3)	0.873(2)
	$B_{\text{из0}}$			5.0(2)	4.1(3)	8(1)
H2	$x/a$	0.1577(2)	0.8417(3)	0.1581(3)	0.1564(5)	0.1570(7)
	$y/b$	0.1364(10)	0.8637(10)	0.1328(10)	0.134(2)	0.130(2)
	$z/c$	0.7083(7)	0.7083(7)	0.7078(9)	0.709(2)	0.710(2)
	$B_{\text{из0}}$	3.23(7)	3.27(7)	3.84(9)	3.1(1)	4.9(3)
H3	$x/a$				0.031(1)	0.028(2)
	$y/b$				0.906(8)	0.928(7)
	$z/c$				0.413(4)	0.398(4)
	$B_{\text{из0}}$				11(1)	13(1)
H4	$x/a$				0.032(1)	0.028(2)
	$y/b$				0.162(5)	0.149(5)
	$z/c$				0.520(4)	0.534(4)
	$B_{\text{из0}}$				11(1)	14(1)
H5	$x/a$				0.177(3)	0.163(2)
	$y/b$				0.511(10)	0.543(6)
	$z/c$				0.969(3)	0.973(2)
	$B_{\text{из0}}$				14(2)	10(2)

Таблица В1. Продолжение

		RbHSeO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>	
		293 К	383 К	293 К	400 К
Н6	<i>x/a</i>			0.143(1)	0.139(2)
	<i>y/b</i>			0.394(9)	0.399(8)
	<i>z/c</i>			0.134(6)	0.116(7)
	<i>B</i> <sub>изо</sub>			15(2)	15(2)
Н7	<i>x/a</i>			0.133(1)	0.145(2)
	<i>y/b</i>			0.695(6)	0.649(9)
	<i>z/c</i>			0.090(6)	0.146(7)
	<i>B</i> <sub>изо</sub>			10(2)	18(2)
Н8	<i>x/a</i>			0.208(1)	0.200(2)
	<i>y/b</i>			0.643(9)	0.717(9)
	<i>z/c</i>			0.138(5)	0.126(8)
	<i>B</i> <sub>изо</sub>			12(2)	18(2)

\*  $B_{\text{изо}} = 8\pi^2 \sqrt[3]{\sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2}$ , где  $\sigma_i$  – полуоси эллипсоидов тепловых колебаний, пропорциональные средним квадратическим смещениям  $\sigma_i = \sqrt{\bar{u}_i^2}$ .

\*\* Двухпозиционная модель, заселенность позиции Н1<sub>2</sub> равна  $q = 0.5$ .

\*\*\* Однопозиционная модель, заселенность позиции Н1<sub>1</sub> равна  $q = 1.0$ .

**Таблица В2.** Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) в кристаллах RbHSeO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>. Для образца RbHSeO<sub>4</sub> при 293 К приведены расстояния в двух колонках между данной парой атомов и псевдосимметричной ей парой (симметрично-эквивалентные в фазе B2)

	RbHSeO <sub>4</sub>				NH <sub>4</sub> HSeO <sub>4</sub>		
	293 К		383 К		293 К	400 К	
	без учета двойникования	с учетом двойникования					
Rb1(N1)-O1	3.135(3)	3.157(3)	3.129(3)	3.165(3)	3.164(5)	3.172(7)	3.210(9)
-O2	3.104(3)	3.119(3)	3.102(3)	3.120(3)	3.128(4)	3.055(6)	3.071(9)
-O5	3.214(4)	3.224(3)	3.213(4)	3.227(3)	3.244(4)	3.234(6)	3.265(10)
-O6	2.856(3)	2.872(3)	2.853(3)	2.874(3)	2.878(3)	2.853(5)	2.867(7)
-O6'	3.287(4)	3.326(4)	3.280(4)	3.336(4)	3.325(4)	3.300(7)	3.344(10)
Среднее	3.129		3.130		3.148	3.123	3.151
Rb2/N2-O1	3.173(3)	3.239(3)	3.167(3)	3.247(3)	3.234(4)	3.194(6)	3.238(10)
-O2	2.906(3)	2.918(3)	2.907(3)	2.921(3)	2.925(3)	2.903(5)	2.902(10)
-O2''	3.211(4)	3.165(4)	3.217(4)	3.159(4)	3.208(4)	3.162(6)	3.186(10)
-O3	2.961(3)	2.980(3)	2.961(3)	2.980(3)	2.986(4)	2.949(6)	3.003(9)
-O3''	2.999(3)	2.996(3)	2.999(3)	2.995(3)	3.024(4)	2.987(5)	3.006(10)
-O4	2.941(3)	2.928(3)	2.939(3)	2.929(3)	2.944(4)	2.930(6)	2.949(9)
-O4'	3.381(4)	3.391(4)	3.383(4)	3.389(4)	3.396(4)	3.417(8)	3.378(10)
-O4''	3.479(4)	3.483(4)	3.479(4)	3.480(4)	3.493(5)	3.429(8)	3.495(13)
-O5	3.373(3)	3.356(4)	3.371(3)	3.356(4)	3.371(4)	3.364(7)	3.377(9)
-O6	3.025(4)	3.027(3)	3.023(4)	3.029(3)	3.043(4)	2.992(7)	2.993(10)
Среднее	3.145	3.148	3.145	3.149	3.162	3.133	3.153

Таблица В2. Продолжение

N1-H3						0.97(2)	0.94(3)
-H4						0.92(2)	0.89(2)
Среднее						0.95	0.92
N2-H5						0.99(2)	0.90(2)
-H6						0.91(3)	0.91(3)
-H7						0.93(2)	0.71(3)
-H8						0.92(2)	0.87(3)
Среднее						0.94	0.85
Se1-O1	1.645(3)	1.704(2)	1.632(3)	1.715(2)	1.671(3)	1.670(5)	1.677(7)
-O2	1.611(2)	1.612(2)	1.611(2)	1.613(2)	1.607(3)	1.607(5)	1.608(8)
Среднее	1.643		1.643		1.639	1.639	1.643
Se2-O3	1.634(3)	1.629(3)	1.633(3)	1.631(3)	1.632(3)	1.636(5)	1.623(8)
-O4	1.610(3)	1.605(3)	1.608(3)	1.606(3)	1.603(3)	1.606(5)	1.603(8)
-O5	1.716(3)	1.717(3)	1.716(3)	1.715(3)	1.716(3)	1.709(5)	1.712(8)
-O6	1.612(3)	1.612(3)	1.614(3)	1.612(3)	1.611(3)	1.616(6)	1.599(8)
Среднее	1.643	1.641	1.643	1.641	1.641	1.642	1.634
O1-O1''	2.525(3)		2.524(3)		2.530(5)	2.53(1)	2.48(2)
O1-H1*	1.046(4)		1.030(4)		1.02(1)	1.03(1)	1.04(6)
O1''...H1*	1.482(4)		1.498(4)		1.52(1)	1.51(1)	1.46(5)
<O1-H1-O1''*	173.6(4)		173.4(4)		171(1)	172(2)	170(3)
H1 <sub>2</sub> -H1 <sub>2</sub> '					0.53(2)	0.49(2)	0.46(6)
O3'-O5	2.575(3)	2.577(3)	2.575(3)	2.577(3)	2.578(4)	2.565(6)	2.57(1)
O5-H2	1.021(5)	1.018(5)	1.018(5)	1.019(5)	1.010(5)	1.011(9)	1.00(1)
O3'...H2	1.555(5)	1.560(5)	1.558(5)	1.561(5)	1.570(5)	1.556(9)	1.57(1)
<O3'-H2-O5	175.8(5)	175.3(5)	175.9(5)	175.2(5)	175.3(5)	176(1)	177(1)

\* Данные для двухпозиционной модели разупорядочения атома H1 (позиции H1<sub>2</sub> и H1<sub>2</sub>').

**Таблица В3.** Расстояния (Å) от атомов водорода групп NH<sub>4</sub> до атомов O в пределах 3 Å, а также соответствующие углы <N-H-O (град.)

	293 К	400 К		293 К	400 К
H3-O2	2.32(3)	2.25(3)	<N1-H3-O2	132(3)	146(3)
-O6	2.49(3)	2.69(3)	<N1-H3-O6	140(3)	127(3)
-O6'	2.95(3)	2.91(3)	<N1-H3-O6'	75(3)	78(3)
H4-O6	2.05(3)	2.16(3)	<N1-H4-O6	147(3)	136(3)
-O1	2.66(3)	2.59(3)	<N1-H4-O1	117(2)	127(3)
-O5	2.88(3)	2.87(3)	<N1-H4-O5	104(3)	108(3)
H5-O3	1.97(2)	2.13(2)	<N2-H5-O3	167(3)	161(3)
-O4	2.89(5)	2.96(3)	<N2-H5-O4	82(3)	81(3)
-O4'	2.91(3)	3.28(3)*	<N2-H5-O4'	114(3)	96(3)
-O5	2.95(3)	2.77(2)	<N2-H5-O5	106(3)	126(2)
-O1	2.98(5)	2.79(3)	<N2-H5-O1	93(3)	112(3)
H6-O2	2.32(4)	2.30(3)	<N2-H6-O2	152(4)	167(4)
-O6	2.64(5)	2.75(5)	<N2-H6-O6	104(4)	96(3)
-O1	2.98(4)	2.87(5)	<N2-H6-O1	95(4)	106(4)
H7-O2	1.97(2)	2.34(6)	<N2-H7-O2	175(4)	137(6)
-O6	2.86(4)	2.48(5)	<N2-H7-O6	89(4)	131(6)
-O1	2.99(3)	3.31(4)*	<N2-H7-O1	94(4)	78(6)
H8-O3	2.18(3)	2.53(4)	<N2-H8-O3	146(3)	115(3)
-O4	2.49(4)	2.31(5)	<N2-H8-O4	109(3)	130(5)
-O4'	2.81(3)	2.79(5)	<N2-H8-O4'	124(3)	127(5)

\* При  $T = 400$  К расстояния превысили 3 Å, и занесены в таблицу для сравнения с межатомными расстояниями при 293 К.

## ПРИЛОЖЕНИЕ С

Структурные данные для кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 

**Таблица С1.** Координаты и параметры тепловых колебаний ( $B_{\text{изо}}$ ,  $\text{Å}^2$ ,  $C^{\text{ijkl}}$ ,  $\text{Å}^3$ ) базисных атомов структуры  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при 293 и 473 К. Для атома O2 при 473 К приведены параметры в двух вариантах: для модели статического разупорядочения атома и для модели динамического разупорядочения атома

		293 К	473 К	
Rb1	$x/a$	$\frac{1}{4}$	0	
	$y/b$	0.7521(2)	0	
	$z/c$	0	0	
	$B_{\text{изо}}$	1.92(6)	4.49(9)	
Rb2	$x/a$	0.65176(7)	0	
	$y/b$	0.7343(1)	0	
	$z/c$	0.19486(4)	0.20308(4)	
	$B_{\text{изо}}$	2.17(5)	4.90(7)	
Se	$x/a$	0.46199(6)	0	
	$y/b$	0.2267(1)	0	
	$z/c$	0.11638(4)	0.41020(4)	
	$B_{\text{изо}}$	1.45(4)	3.78(7)	
O1	$x/a$	0.3986(5)	0.1458(3)	
	$y/b$	0.0172(7)	-0.1458(3)	
	$z/c$	0.1567(3)	0.5687(2)	
	$B_{\text{изо}}$	2.2(6)	5.9(3)	
O3	$x/a$	0.6190(4)		
	$y/b$	0.2413(8)		
	$z/c$	0.1547(3)		
	$B_{\text{изо}}$	2.3(7)		
O4	$x/a$	0.3879(5)		
	$y/b$	0.4535(7)		
	$z/c$	0.1286(4)		
	$B_{\text{изо}}$	2.6(6)		
O2	$x/a$	0.4406(5)	0.041(2)	0
	$y/b$	0.1767(8)	-0.041(2)	0
	$z/c$	0.0061 (3)	0.3384(3)	0.3384(3)
	$B_{\text{изо}}$	2.7(7)	5.4(7)	11.2(8)
	$C$	$C^{222} = -0.015(7) \cdot 10^{-3}$	-	$C^{111} = -0.31(7) \cdot 10^{-3}$
H*	$x/a$	0	0.	
	$y/b$	0	0.	
	$z/c$	0	0.	
	$B_{\text{изо}}$	7(4)	2.92(8)	

\* Тепловые параметры атома Н уточнены в изотропном приближении.

**Таблица С2.** Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град) в структуре  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  при 293 и 473 К

	293 К	473 К	
		модель статического разупорядочения атома O2	модель динамического разупорядочения атома O2
Rb1-O1	3.031(4) ×2	2.977(4) ×6	
-O3	3.006(4) ×2		
-O4	2.836(5) ×2		
-O2	3.255(4) ×2	3.336(6) ×12	3.534(4) ×6
-O2'	3.292(4) ×2	3.97(2) ×6	
-O2''	4.024(4) ×2		
Среднее	3.241	3.262*	3.256
Rb2-O1	2.899(4)	3.100(4) ×3	
-O1'	3.106(4)	3.153(3) ×6	
-O1''	3.163(4)		
-O3	2.943(4)		
-O3'	3.069(4)		
-O3''	3.153(4)		
-O4	3.098(5)		
-O4'	3.216(5)		
-O4''	3.421(5)		
-O2	3.081(4)	3.093(9) ×3	3.062(4)
Среднее	3.115	3.131	3.128
Se-O1	1.625(4)	1.617(3) ×3	
-O3	1.621(4)		
-O4	1.616(5)		
-O2	1.692(4)	1.682(9) ×3	1.625(9)
Среднее	1.639	1.633*	1.619
O1-O3	2.688(6)	2.676(5) ×3	
-O4	2.690(6)		
O3-O4	2.694(7)		
O2-O1	2.643(5)	2.515(7) ×2	2.609(6) ×3
-O3	2.643(6)		
-O4	2.679(6)	2.89(1)	
Среднее	2.673	2.658	2.643

Таблица С2. Продолжение

	293 К	473 К	
		модель статического разупорядочени я атома O2	модель динамического разупорядочения атома O2
<O1-Se-O3	111.8(3)	111.7(2) ×3	
<O1-Se-O4	112.3(3)		
<O3-Se-O4	112.7(3)		
<O2-Se-O1	105.6(3)	99.2(4) ×2	107.2(1) ×3
<O2-Se-O3	105.8(3)		
<O2-Se-O4	108.2(3)	122.3(6)	
O2-O2'	2.514(7)	2.67(2)	3.540(2) ×3
-O2''	3.955(7)	3.34(2) ×4	
-O2'''	4.147(7)	3.98(3) ×2	
		4.05(3) ×2	
-O2''''	-	0.75(3) ×2	-

\* Среднее расстояние рассчитано с учетом статистической заселенности позиций.

**Таблица С3.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры  $K_3H(SO_4)_2$  при 293 К (эксперимент 1 на дифрактометре Bruker, данные из эксперимента 2 на дифрактометре Xcalibur S совпадают с приведенными в пределах погрешности)

Атомы	позиция	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	$4e$	1	0	0.7560(1)	0.25	0.021(1)
K2	$8f$	1	0.3058(1)	0.7320(1)	0.3481(1)	0.024(1)
S	$8f$	1	0.3839(1)	0.7731(1)	0.0378(1)	0.014(1)
O1	$8f$	1	0.3466(1)	0.9774(1)	0.0982(1)	0.022(1)
O2	$8f$	1	0.4899(1)	0.8121(1)	0.0611 (1)	0.026(1)
O3	$8f$	1	0.3476(1)	0.7603(1)	0.8858(1)	0.022(1)
O4	$8f$	1	0.3699(1)	0.5544(1)	0.1083(1)	0.024(1)
H*	$4a$	1	0.5	0	0	0.12(1)

\* Тепловые параметры атома H уточнены в изотропном приближении.

**Таблица С4.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры  $K_3H(SO_4)_2$  при 458 К (эксперимент 3)

Атомы	позиция	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	$3a$	1	0	0	0	0.049(1)
K2	$6c$	1	0	0	0.2040(1)	0.057(1)
S	$6c$	1	0	0	0.4099(1)	0.038(1)
O1	$18h$	1	0.1411(1)	0.8589(1)	0.5693(1)	0.058(1)
O2*	$18h$	0.33	0.0342(1)	-0.0342(1)	0.3406(1)	0.062(1)
H**	$9e$	0.33	0	0.5	0	0.12

\* Модель статического разупорядочения атома O2.

\*\* Тепловые параметры атома H взяты в изотропном приближении.

**Таблица С5.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $K_3H(SO_4)_2$  при 293 К (эксперимент 1) и при 458 К (эксперимент 3) (при уточнении использована модель статического разупорядочения атома O2)

Связи	Эксперимент 1 293 К	Эксперимент 3 458 К
K1-O1	2.878(1) ×2	2.833(1) ×6
-O3	2.852(1) ×2	
-O4	2.696(1) ×2	
-O2	3.105(1) ×2	3.154(4) ×12 3.648(4) ×6
-O2'	3.111(1) ×2	
-O2''	3.647(1) ×2	
Среднее	3.048	3.076
K2-O1	2.989(1)	2.957(1) ×3 2.984(2) ×6
-O1'	2.814(1)	
-O1''	2.901(1)	
-O3	2.828(1)	
-O3'	2.870(1)	
-O3''	2.956(1)	
-O4	2.898(1)	
-O4'	2.990(1)	
-O2	2.969(1)	2.957(4) ×3
Среднее	2.949	2.973
S-O1	1.464(1)	1.470(1) ×3
-O3	1.463(1)	
-O4	1.458(1)	
-O2	1.538(1)	
Среднее	1.481	1.485
O2-O2'	2.498(1)	2.648(5)
O2-H	1.249(1)	1.324(5)

**Таблица Сб.** Зависимость параметров элементарной ячейки, полученная для поликристаллических образцов  $K_3H(SO_4)_2$ , от температуры (пр. гр.  $C2/c$ )

$T, K$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$
298	14.703(2)	5.684(1)	9.784(2)	103.017(2)
393	14.757(2)	5.694(2)	9.807(2)	103.036(3)
423	14.779(3)	5.699(2)	9.817(3)	103.032(3)
433	14.786(2)	5.700(2)	9.820(3)	103.029(3)
438	14.793(3)	5.701(2)	9.823(3)	103.017(3)
443	14.799(3)	5.703(3)	9.828(3)	103.015(3)
448	14.812(3)	5.707(3)	9.834(3)	103.010(4)
453	14.811(3)	5.707(3)	9.836(3)	103.020(4)
458(I)*	14.770(4) <i>5.730(4)</i>	5.714(3) <i>5.730(4)</i>	9.810(4) <i>21.560(5)</i>	103.077(5)
458(II)*	14.772(4) <i>5.733(4)</i>	5.716(3) <i>5.733(4)</i>	9.805(4) <i>21.550(5)</i>	103.100(6)
463*	14.711(4) <i>5.723(4)</i>	5.729(3) <i>5.723(4)</i>	9.901(4) <i>21.509(5)</i>	102.942(8)
468*	—	—	—	—

\* Неоднофазный образец.

Курсивом выделены параметры элементарной ячейки при выборе пр. гр.  $R\bar{3}m$

**Таблица С7.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов  $(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $\text{K} : \text{NH}_4 \approx 9:1$  (образец 2);  $8:2$  (образец 5) и  $7:3$  (образец 4) при 295 К

Кристалл	$(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$		
	образец 2	образец 5	образец 4
Размер образца, мм	0.20×0.25×0.15	0.25×0.20×0.15	0.15×0.20×0.15
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2/c$ , 4		
$a, b, c, \text{Å}$	14.692(4) 5.681(2) 9.776(3)	14.703(4) 5.686(2) 9.789(3)	14.730(5) 5.689(2) 9.795(3)
$\beta$ , град	103.99(1)	102.98(1)	102.99(1)
$V, \text{Å}^3$	795.0(1)	797.4(1)	799.8(1)
$D_x, \text{г/см}^3$	2.575	2.565	2.543
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.7106$		
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.205	2.193	2.114
Тип сканирования	$\omega$		
Учет поглощения; $T_{\min}/T_{\max}$	0.863 / 1	0.942 / 1	0.875 / 1
$\theta_{\max}$ , град	37.61	37.58	37.75
Пределы $h, k, l$	$-24 < h < 25$ $-9 < k < 9$ $-16 < l < 16$	$-24 < h < 24$ $-9 < k < 9$ $-16 < l < 16$	$-24 < h < 25$ $-9 < k < 9$ $-16 < l < 16$
Число отражений: измеренных / независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{\text{int}}$	28791 / 2068 1.59	28758 / 2068 2.12	28720 / 2085 1.80
Метод уточнения	МНК по $F$		
Весовая схема	$w = 1/\sigma^2(F)$		
Число уточняемых параметров	62		
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, тип 1 (Becker & Coppens [85]))	$0.26(1) \times 10^4$	$1.80(1) \times 10^4$	$0.42(1) \times 10^4$
$R/wR$	0.018 / 0.031	0.021 / 0.030	0.020 / 0.031
$S$	2.31	1.72	1.85
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-0.35 / 0.37	-0.41 / 0.44	-0.33 / 0.32
Программы	<i>CrysAlis</i> [229], <i>JANA2006</i> [62]; <i>DIAMOND</i> [34]		

**Таблица С8.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты, эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  (первая строка) и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (образец 2, вторая строка);  $8:2$  (образец 5, третья строка) и  $7:3$  (образец 4, четвертая строка) при 295 К

АТОМЫ	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1/N1	$4e$	1 0.9750(1)/0.0250(1) 0.9861(1)/0.0139(1) 0.9937(1)/0.0063(1)	0	0.7560(1) 0.7556(1) 0.7556(1) 0.7555(1)	0.25	0.021(1) 0.021(1) 0.021(1) 0.022(1)
K2/N2	$8f$	1 0.9688(1)/0.0312(1) 0.9583(1)/0.0417(1) 0.9167(1)/0.0833(1)	0.3058(1) 0.3058(1) 0.3057(1) 0.3056(1)	0.7320(1) 0.7321(1) 0.7321(1) 0.7322(1)	0.3481(1) 0.3479(1) 0.3479(1) 0.3479(1)	0.024(1) 0.024(1) 0.024(1) 0.025(1)
S	$8f$	1	0.3839(1) 0.3841(1) 0.3842(1) 0.3845(1)	0.7731(1) 0.7732(1) 0.7732(1) 0.7730(1)	0.0378(1) 0.0380(1) 0.0381(1) 0.0383(1)	0.014(1) 0.015(1) 0.015(1) 0.016(1)
O1	$8f$	1	0.3466(1) 0.3467(1) 0.3467(1) 0.3471(1)	0.9774(1) 0.9770(1) 0.9769(1) 0.9760(1)	0.0982(1) 0.0984(1) 0.0983(1) 0.0986(1)	0.022(1) 0.022(1) 0.023(1) 0.024(1)
O2	$8f$	1	0.4899(1) 0.4898(1) 0.4898(1) 0.4898(1)	0.8121(1) 0.8123(1) 0.8125(1) 0.8124(1)	0.0611(1) 0.0612(1) 0.0611(1) 0.0611(1)	0.026(1) 0.026(1) 0.026(1) 0.028(1)
O3	$8f$	1	0.3476(1) 0.3477(1) 0.3477(1) 0.3481(1)	0.7603(1) 0.7603(1) 0.7602(1) 0.7604(1)	0.8858(1) 0.8863(1) 0.8865(1) 0.8870(1)	0.022(1) 0.022(1) 0.023(1) 0.024(1)
O4	$8f$	1	0.3699(1) 0.3701(1) 0.3703(1) 0.3706(1)	0.5544(1) 0.5550(1) 0.5554(1) 0.5552(1)	0.1083(1) 0.1082(1) 0.1083(1) 0.1083(1)	0.024(1) 0.024(1) 0.025(1) 0.026(1)
H*	$4b$	1	0.5	0	0	0.12(1) 0.07(1) 0.08(1) 0.11(1)

\* Атомы водорода уточнены в изотропном приближении тепловых колебаний

**Таблица С9.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношениями  $K : NH_4 \approx 9:1$  (образец 2);  $8:2$  (образец 5) и  $7:3$  (образец 4) при 295 К. Позиции К1 и К2 занимают: в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  – атомы К; в  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$  – атомы К/Н

Связи	$K_3H(SO_4)_2$	$(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$		
		образец 2	образец 5	образец 4
К1–О1...×2	2.874(1)	2.877(1)	2.879(1)	2.881(1)
К1–О3...×2	2.850(1)	2.852(1)	2.855(1)	2.858(1)
К1–О4...×2	2.693(1)	2.696(1)	2.697(1)	2.698(1)
К1–О2...×2	3.107(1)	3.106(1)	3.108(1)	3.111(1)
К1–О2'...×2	3.102(1)	3.103(1)	3.107(1)	3.108(1)
К1–О2''...×2	3.642(1)	3.648(1)	3.653(1)	3.655(1)
Среднее	3.045(1)	3.047(1)	3.050(1)	3.052(1)
К2–О1	2.987(1)	2.984(1)	2.984(1)	2.989(1)
К2–О1'	2.811(1)	2.814(1)	2.817(1)	2.826(1)
К2–О1''	2.896(1)	2.902(1)	2.906(1)	2.913(1)
К2–О3	2.826(1)	2.829(1)	2.834(1)	2.842(1)
К2–О3'	2.870(1)	2.871(1)	2.873(1)	2.878(1)
К2–О3''	2.949(1)	2.954(1)	2.958(1)	2.960(1)
К2–О4	2.898(1)	2.898(1)	2.901(1)	2.907(1)
К2–О4'	2.984(1)	2.991(1)	2.997(1)	3.000(1)
К2–О4''	3.270(1)	3.275(1)	3.280(1)	3.286(1)
К2–О2	2.966(1)	2.970(1)	2.973(1)	2.980(1)
Среднее	2.946(1)	2.949(1)	2.952(1)	2.958(1)
С–О1	1.464(1)	1.462(1)	1.463(1)	1.460(1)
С–О3	1.463(1)	1.461(1)	1.462(1)	1.460(1)
С–О4	1.454(1)	1.454(1)	1.453(1)	1.453(1)
С–О2	1.536(1)	1.534(1)	1.533(1)	1.532(1)
Среднее	1.479(1)	1.478(1)	1.478(1)	1.476(1)
О2–О2'	2.494(1)	2.496(1)	2.496(1)	2.498(1)
О2–Н	1.247(1)	1.248(1)	1.248(1)	1.249(1)

## ПРИЛОЖЕНИЕ D

Структурные данные для кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  
 $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ Таблица D1. Основные межатомные расстояния в  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  (Å) при 295 К

К1-полиэдр		К2-полиэдр		К3-полиэдр	
-O13	2.678(2)	-O11	2.653(2)	-O5	2.728(2)
-O7	2.743(2)	-O22	2.725(2)	-O29	2.753(2)
-O28	2.747(2)	-O3	2.753(2)	-O23	2.769(2)
-O2	2.810(2)	-O1	2.840(2)	-O12	2.895(2)
-O6	2.900(2)	-O8	2.855(2)	-O10	2.919(2)
-O4	2.935(2)	-O5	2.977(2)	-O11	2.930(2)
-O3	2.945(2)	-O7	2.991(2)	-O26	2.999(2)
-O8	3.104(2)	-O6	3.179(2)	-O27	3.038(2)
-O1	3.488(2)	-O2	3.438(2)	-O9	3.115(2)
Среднее	2.928	Среднее	2.935	Среднее	2.905
-S1	3.574(1)	-S2	3.547(1)	-S3	3.448(1)
-S2	3.560(1)	-S2	3.615(1)	-S7	3.552(1)
К4-полиэдр		К5-полиэдр		К6-полиэдр	
-O20	2.743(2)	-O16	2.733(2)	-O8	2.746(2)
-O4	2.801(2)	-O31	2.758(2)	-O12	2.781(2)
-O13	2.900(2)	-O20	2.833(2)	-O15	2.844(2)
-O27	2.901(2)	-O21	2.888(2)	-O21	2.860(2)
-O16	2.942(2)	-O32	2.916(2)	-O25	2.931(2)
-O23	2.949(2)	-O18	2.919(2)	-O28	2.943(2)
-O14	2.992(2)	-O19	2.976(2)	-O23	2.946(2)
-O21	2.995(2)	-O17	3.238(2)	-O22	3.007(2)
-O15	3.008(2)	-O15	3.310(2)	-O24	3.154(2)
Среднее	2.915	Среднее	2.952	Среднее	2.912
-S4	3.485(1)	-S5	3.490(1)	-S6	3.451(1)
-S6	3.493(1)	-S4	3.543(1)	-S7	3.622(1)
К7-полиэдр		К8-полиэдр		К9-полиэдр	
-O2	2.654(2)	-O10	2.715(2)	-O10	2.797(2)
-O24	2.793(2)	-O17	2.770(2)	-O16	2.812(2)
-O14	2.831(2)	-O18	2.818(2)	-O1	2.828(2)
-O27	2.936(2)	-O26	2.859(2)	-O32	2.916(2)
-O28	2.943(2)	-O29	2.940(2)	-O33	2.948(2)
-O22	2.948(2)	-O19	2.967(2)	-O6	2.956(2)
-O9	2.956(2)	-O31	2.978(2)	-O13	3.162(2)
-O26	2.990(2)	-O32	3.021(2)	-O18	3.171(2)
-O25	3.299(2)	-O30	3.031(2)	-O11	3.217(2)
Среднее	2.928	Среднее	2.900	Среднее	2.979
-S7	3.495(1)	-S8	3.532(1)	-S4	3.502(1)
-S6	3.563(1)	-S5	3.543(1)	-S3	3.560(1)

Таблица D1. Продолжение

S1-тетраэдр				S2-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O1	1.441(2)	O1-O2	2.401(2)	-O5	1.464(2)	O5-O6	2.388(2)
-O2	1.417(2)	O1-O3	2.405(2)	-O6	1.435(2)	O5-O7	2.390(2)
-O3	1.491(2)	O1-O4	2.393(2)	-O7	1.533(2)	O5-O8	2.407(2)
-O4	1.506(2)	O2-O3	2.365(2)	-O8	1.431(2)	O6-O7	2.413(2)
		O2-O4	2.381(2)			O6-O8	2.402(2)
		O3-O4	2.386(2)			O7-O8	2.347(2)
Среднее	1.464			Среднее	1.466		
S3-тетраэдр				S4-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O9	1.555(2)	O9-O10	2.427(2)	-O13	1.430(2)	O13-O14	2.413(2)
-O10	1.438(2)	O9-O11	2.399(2)	-O14	1.575(2)	O13-O15	2.388(2)
-O11	1.433(2)	O9-O12	2.339(2)	-O15	1.431(2)	O13-O16	2.373(2)
-O12	1.449(2)	O10-O11	2.379(2)	-O16	1.439(2)	O14-O15	2.400(2)
		O10-O12	2.401(2)			O14-O16	2.380(2)
		O11-O12	2.420(2)			O15-O16	2.410(2)
Среднее	1.469			Среднее	1.469		
S5-тетраэдр				S6-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O17	1.555(2)	O17-O18	2.429(2)	-O21	1.436(2)	O21-O22	2.402(2)
-O18	1.428(2)	O17-O19	2.330(2)	-O22	1.437(2)	O21-O23	2.387(2)
-O19	1.457(2)	O17-O20	2.394(2)	-O23	1.438(2)	O21-O24	2.424(2)
-O20	1.434(2)	O18-O19	2.399(2)	-O24	1.571(2)	O22-O23	2.419(2)
		O18-O20	2.388(2)			O22-O24	2.338(2)
		O19-O20	2.417(2)			O23-O24	2.403(2)
Среднее	1.469			Среднее	1.471		
S7-тетраэдр				S8-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O25	1.574(2)	O25-O26	2.422(2)	-O29	1.451(2)	O29-O30	2.399(2)
-O26	1.436(2)	O25-O27	2.405(2)	-O30	1.502(2)	O29-O31	2.382(2)
-O27	1.439(2)	O25-O28	2.344(2)	-O31	1.472(2)	O29-O32	2.397(2)
-O28	1.431(2)	O26-O27	2.387(2)	-O32	1.441(2)	O30-O31	2.372(2)
		O26-O28	2.391(2)			O30-O32	2.397(2)
		O27-O28	2.421(2)			O31-O32	2.416(2)
Среднее	1.470			Среднее	1.467		

**Таблица D2.** Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O-H...O в кристалле  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К

O-H...O	O-H	H...O	O...O	<OHO
O7-H1...O3	0.75(3)	1.84(3)	2.576(2)	174(2)
O14-H2...O12	0.72(3)	2.00(3)	2.714(2)	176(2)
O24-H3...O19	0.76(3)	1.87(3)	2.609(2)	166(2)
O17-H4...O31	0.66(3)	1.87(3)	2.518(2)	175(2)
O9-H5...O30	0.72(3)	1.82(3)	2.536(2)	173(2)
O25-H6...O30	0.69(3)	2.01(3)	2.682(2)	176(2)
O4...H7...O33	1.314(2)	1.314(2)	2.627(2)	180
O33-H8...O5	0.75(3)	2.18(3)	2.816(2)	
O33-H9...O29	0.82(3)	2.02(3)	2.804(2)	
O33-H10...O20	0.98(3)	2.71(3)	3.100(2)	

**Таблица D3.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ ,  $\text{\AA}^2$ ) базисных атомов структуры  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 300 К, полученные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения

Атомы	Позиция	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	4e	1	0.97495(8)	0.08283(2)	0.59675(2)	0.0303(2)
K2	4e	1	0.54128(8)	0.07789(2)	0.40728(2)	0.0298(2)
K3	4e	1	0.19564(8)	0.24728(2)	0.33321(2)	0.0287(2)
K4	4e	1	0.30880(8)	0.23750(2)	0.16813(2)	0.0307(2)
K5	4e	1	0.36507(8)	0.58408(2)	0.40756(2)	0.0308(2)
K6	4e	1	0.88086(8)	0.41561(2)	0.76409(2)	0.0282(2)
K7	4e	1	0.63508(8)	0.41031(2)	0.22956(2)	0.0298(2)
K8	4e	1	0.92007(8)	0.41010(2)	0.41219(2)	0.0277(2)
K9	4e	1	0.76950(8)	0.24689(2)	0.50134(2)	0.0424(2)
S1	4e	1	0.45897(8)	0.10622(2)	0.56839(2)	0.0263(2)
S2	4e	1	0.04382(8)	0.09454(2)	0.42938(2)	0.0253(2)
S3	4e	1	0.71499(8)	0.24680(2)	0.34889(2)	0.0206(2)
S4	4e	1	0.81289(8)	0.23899(2)	0.15091(2)	0.0228(2)
S5	4e	1	0.88182(8)	0.58757(2)	0.42869(2)	0.0223(2)
S6	4e	1	0.38992(8)	0.41223(2)	0.74562(2)	0.0226(2)
S7	4e	1	0.12913(8)	0.40318(2)	0.25901(2)	0.0225(2)
S8	4e	1	0.41953(8)	0.39065(2)	0.43056(2)	0.0207(2)
O1	4e	1	0.5479(3)	0.36892(9)	0.01960(7)	0.0456(6)
O2	4e	1	0.5882(3)	0.41209(9)	0.11614(7)	0.0479(6)
O3	4e	1	0.3371(3)	0.45356(9)	0.05162(7)	0.0358(6)
O4	4e	1	0.3256(3)	0.34011(9)	0.08660(7)	0.0411(6)
O5	4e	1	0.8295(3)	0.64881(9)	0.08637(7)	0.0420(6)
O6	4e	1	0.0618(3)	0.61535(9)	0.02407(7)	0.0419(6)
O7	4e	1	0.8253(3)	0.53549(9)	0.05004(7)	0.0354(6)
O8	4e	1	0.0719(3)	0.56883(9)	0.11933(7)	0.0442(6)
O9	4e	1	0.4013(3)	0.80490(9)	0.18299(7)	0.0319(6)
O10	4e	1	0.1463(3)	0.77708(9)	0.10985(7)	0.0289(6)
O11	4e	1	0.4189(3)	0.70566(9)	0.12408(7)	0.0420(6)
O12	4e	1	0.1991(3)	0.71331(9)	0.19739(7)	0.0327(6)
O13	4e	1	0.9343(3)	0.28838(9)	0.12794(7)	0.0436(6)
O14	4e	1	0.7152(3)	0.27511(9)	0.20058(7)	0.0372(6)

Таблица D3. Продолжение

Атомы	Позиция	q	x/a	y/b	z/c	U
O15	4e	1	0.9150(3)	0.18233(9)	0.17711(7)	0.0396(6)
O16	4e	1	0.6574(3)	0.22037(9)	0.10971(7)	0.0354(6)
O17	4e	1	0.2214(3)	0.02802(9)	0.04361(7)	0.0424(6)
O18	4e	1	0.9688(3)	0.11216(9)	0.03117(7)	0.0389(6)
O19	4e	1	0.0466(3)	0.05446(9)	0.12047(7)	0.0309(6)
O20	4e	1	0.2621(3)	0.13750(9)	0.08701(7)	0.0370(6)
O21	4e	1	0.5150(3)	0.11023(9)	0.20460(7)	0.0371(6)
O22	4e	1	0.4852(3)	0.05112(9)	0.29307(7)	0.0336(6)
O23	4e	1	0.2669(3)	0.14101(9)	0.26178(7)	0.0416(6)
O24	4e	1	0.2568(3)	0.03185(9)	0.21553(7)	0.0397(6)
O25	4e	1	0.7429(3)	0.95863(9)	0.20790(7)	0.0399(6)
O26	4e	1	0.9979(3)	0.87796(9)	0.20151(7)	0.0404(6)
O27	4e	1	0.7425(3)	0.85182(9)	0.25765(7)	0.0424(6)
O28	4e	1	0.9657(3)	0.94087(9)	0.28772(7)	0.0336(6)
O29	4e	1	0.7177(3)	0.83590(9)	0.07734(7)	0.0389(6)
O30	4e	1	0.5025(3)	0.90455(9)	0.12585(7)	0.0281(6)
O31	4e	1	0.6798(3)	0.95320(9)	0.05504(7)	0.0345(6)
O32	4e	1	0.4265(3)	0.87446(9)	0.02696(7)	0.0371(6)
O33	4e	1	0.1929(5)	0.24051(13)	0.50353(15)	0.0739(11)
H1	4e	1	0.757(5)	0.547(3)	0.004(2)	0.15(2)
H2	4e	1	0.752(5)	0.251(3)	0.233(2)	0.08(2)
H3	4e	1	0.195(5)	0.050(3)	0.182(2)	0.09(2)
H4	4e	1	0.257(5)	0.042(3)	0.008(2)	0.10(2)
H5	4e	1	0.437(5)	0.841(3)	0.152(2)	0.09(2)
H6	4e	1	0.684(5)	0.940(3)	0.180(2)	0.07(2)
H7	4e	1	0.292(7)	0.216(3)	0.539(2)	0.18(2)
H8	4e	2/3	0.18(1)	0.209(4)	0.466(3)	0.15(3)
H9	4e	2/3	0.28(1)	0.265(4)	0.492(3)	0.08(3)
H10	4e	2/3	0.22(1)	0.270(4)	0.514(3)	0.05(3)

**Таблица D4.** Основные межатомные расстояния (Å) в кристалле  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 300 К, полученные по данным с использованием синхротронного излучения

К1-полиэдр		К2-полиэдр		К3-полиэдр	
-O13	2.675(2)	-O11	2.656(2)	-O5	2.730(2)
-O28	2.745(2)	-O22	2.725(2)	-O29	2.760(2)
-O7	2.755(2)	-O3	2.751(2)	-O23	2.765(2)
-O2	2.815(2)	-O1	2.835(2)	-O12	2.895(2)
-O6	2.896(2)	-O8	2.867(2)	-O10	2.929(2)
-O4	2.939(2)	-O7	2.985(2)	-O11	2.932(2)
-O3	2.950(2)	-O5	2.989(2)	-O26	3.003(2)
-O8	3.113(2)	-O6	3.189(2)	-O27	3.032(2)
-O1	3.504(2)	-O2	3.437(2)	-O9	3.125(2)
Среднее	2.932	Среднее	2.937	Среднее	2.908
-S2	3.5640(7)	-S2	3.5568(9)	-S3	3.4514(8)
-S1	3.5762(9)	-S2	3.6171(9)	-S7	3.5528(6)
К4-полиэдр		К5-полиэдр		К6-полиэдр	
-O20	2.745(2)	-O16	2.730(2)	-O8	2.743(2)
-O4	2.801(2)	-O31	2.763(2)	-O12	2.783(2)
-O27	2.899(2)	-O20	2.831(2)	-O15	2.842(2)
-O13	2.906(2)	-O21	2.887(2)	-O21	2.868(2)
-O16	2.950(2)	-O32	2.914(2)	-O25	2.940(2)
-O23	2.948(2)	-O18	2.930(2)	-O28	2.945(2)
-O21	2.995(2)	-O19	2.981(2)	-O23	2.955(2)
-O14	2.996(2)	-O17	3.234(2)	-O22	3.012(2)
-O15	3.015(2)	-O15	3.304(2)	-O24	3.164(2)
Среднее	2.917	Среднее	2.953	Среднее	2.917
-S4	3.4909(8)	-S5	3.4980(9)	-S6	3.4573(9)
-S6	3.4963(6)	-S4	3.5416(6)	-S7	3.6269(6)
К7-полиэдр		К8-полиэдр		К9-полиэдр	
-O2	2.652(2)	-O10	2.715(2)	-O10	2.796(2)
-O24	2.801(2)	-O17	2.778(2)	-O16	2.810(2)
-O14	2.831(2)	-O18	2.816(2)	-O1	2.831(2)
-O22	2.948(2)	-O26	2.856(2)	-O32	2.926(2)
-O27	2.950(2)	-O29	2.942(2)	-O6	2.948(2)
-O28	2.951(2)	-O19	2.973(2)	-O33	2.991(4)
-O9	2.955(2)	-O31	2.986(2)	-O13	3.167(2)
-O26	2.995(2)	-O32	3.032(2)	-O18	3.174(2)
-O25	3.308(2)	-O30	3.038(2)	-O11	3.221(2)
Среднее	2.932	Среднее	2.904	Среднее	2.985
-S7	3.4987(8)	-S8	3.5373(8)	-S4	3.5065(6)
-S6	3.5673(6)	-S5	3.5470(6)	-S3	3.5631(6)

Таблица D4. Продолжение

S1-тетраэдр		S2-тетраэдр	
-O1	1.444(2)	-O5	1.468(2)
-O2	1.425(2)	-O6	1.440(2)
-O3	1.494(2)	-O7	1.540(2)
-O4	1.508(2)	-O8	1.435(2)
Среднее	1.468	Среднее	1.471
S3-тетраэдр		S4-тетраэдр	
-O9	1.563(2)	-O13	1.439(2)
-O10	1.443(2)	-O14	1.581(2)
-O11	1.440(2)	-O15	1.440(2)
-O12	1.453(2)	-O16	1.442(2)
Среднее	1.475	Среднее	1.476
S5-тетраэдр		S6-тетраэдр	
-O17	1.560(2)	-O21	1.437(2)
-O18	1.433(2)	-O22	1.442(2)
-O19	1.458(2)	-O23	1.440(2)
-O20	1.441(2)	-O24	1.576(2)
Среднее	1.473	Среднее	1.474
S7-тетраэдр		S8-тетраэдр	
-O25	1.579(2)	-O29	1.455(2)
-O26	1.439(2)	-O30	1.506(2)
-O27	1.441(2)	-O31	1.478(2)
-O28	1.439(2)	-O32	1.442(2)
Среднее	1.475	Среднее	1.470

**Таблица D5.** Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O-H...O в кристалле  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 300 К, полученные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения

O-H...O	O-H	H...O	O...O	<OHO
O7-H1...O3	1.16(4)	1.41(4)	2.559(2)	168(5)
O14-H2...O12	0.92(3)	1.79(3)	2.707(2)	172(3)
O24-H3...O19	0.93(4)	1.71(3)	2.601(2)	159(3)
O17-H4...O31	0.94(3)	1.58(3)	2.508(2)	167(4)
O9-H5...O30	1.06(3)	1.50(3)	2.526(2)	162(3)
O25-H6...O30	0.83(3)	1.86(3)	2.670(2)	166(4)
O4...H7...O33	1.58(5)	1.14(5)	2.624(4)	149(4)
O33-H8...O5	1.08(8)	1.71(8)	2.777(4)	171(6)
O33-H9...O29	0.84(7)	2.16(7)	2.791(4)	132(5)
O33-H10...O20	0.65(6)	2.51(6)	3.119(3)	158(7)

**Таблица D6.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры  $K_9H_7(SO_4)_8$  при 405 К, полученные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения

Атомы	Позиция	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	8 <i>d</i>	1	0.58615(9)	0.83338(3)	0.15907(3)	0.0519(2)
K2	8 <i>d</i>	1	0.22960(9)	0.16927(3)	0.15604(3)	0.0498(2)
K3	8 <i>d</i>	1	0.91408(9)	0.99868(3)	0.08242(3)	0.0511(2)
K4	8 <i>d</i>	1	0.61615(9)	0.16342(3)	0.01800(3)	0.0524(2)
K5	4 <i>c</i>	0.837(5)	0.356(1)	0	1/4	0.127(2)
K6	4 <i>c</i>	0.732(5)	0.849(2)	0	1/4	0.216(4)
S1	8 <i>d</i>	1	0.08786(9)	0.85128(4)	0.18052(3)	0.0454(2)
S2	8 <i>d</i>	1	0.73096(9)	0.14809(4)	0.17962(3)	0.0421(2)
S3	8 <i>d</i>	1	0.42004(9)	0.99687(4)	0.10031(3)	0.0428(2)
S4	8 <i>d</i>	1	0.13281(9)	0.15770(4)	0.99236(3)	0.0383(2)
O1	8 <i>d</i>	1	0.2240(3)	0.8666(1)	0.2235(1)	0.0720(9)
O2	8 <i>d</i>	1	0.1835(3)	0.8294(1)	0.1275(1)	0.0868(9)
O3	8 <i>d</i>	1	0.9707(3)	0.7938(1)	0.1984(1)	0.0732(9)
O4	8 <i>d</i>	1	0.9643(3)	0.9066(1)	0.1684(1)	0.0856(9)
O5	8 <i>d</i>	1	0.8711(3)	0.1005(1)	0.1625(1)	0.0761(9)
O6	8 <i>d</i>	1	0.6200(3)	0.1223(1)	0.2259(1)	0.0734(9)
O7	8 <i>d</i>	1	0.3410(3)	0.2899(1)	0.2013(1)	0.0668(9)
O8	8 <i>d</i>	1	0.6220(3)	0.1748(1)	0.1334(1)	0.0824(9)
O9	8 <i>d</i>	1	0.3234(3)	0.9402(1)	0.0687(1)	0.0675(9)
O10	8 <i>d</i>	1	0.5477(3)	0.9704(1)	0.1418(1)	0.0576(9)
O11	8 <i>d</i>	1	0.2804(3)	0.0392(1)	0.1257(1)	0.0703(9)
O12	8 <i>d</i>	1	0.5264(3)	0.0316(1)	0.0537(1)	0.0673(9)
O13	8 <i>d</i>	1	0.0037(3)	0.1057(1)	0.0080(1)	0.0701(9)
O14	8 <i>d</i>	1	0.2104(3)	0.1948(1)	0.0397(1)	0.0575(9)
O15	8 <i>d</i>	1	0.2716(3)	0.1341(1)	0.9529(1)	0.0662(9)
O16	8 <i>d</i>	1	0.0160(3)	0.2128(1)	0.9603(1)	0.0653(9)
H1	8 <i>d</i>	1	0.881(6)	0.206(3)	0.247(2)	0.13(3)
H2	4 <i>b</i>	1	1/2	0	1/2	0.18(3)
H3	8 <i>d</i>	1	0.032(6)	0.201(3)	0.431(2)	0.10(3)
H4	8 <i>d</i>	1	0.267(6)	0.082(3)	0.403(2)	0.17(3)

**Таблица D7.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $K_9H_7(SO_4)_8$  при 405 К, полученные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения

К1-полиэдр		К2-полиэдр		К3-полиэдр	
-O10	2.753(2)	-O11	2.691(2)	-O4	2.728(2)
-O3	2.800(2)	-O7	2.726(2)	-O5	2.759(2)
-O6	2.826(2)	-O14	2.757(2)	-O13	2.809(2)
-O15	2.869(2)	-O8	2.856(2)	-O11	2.918(2)
-O2	2.971(2)	-O1	2.891(2)	-O12	2.924(2)
-O3	3.000(2)	-O5	2.905(2)	-O13	3.004(2)
-O1	3.061(2)	-O7	3.078(2)	-O10	3.012(2)
-O4	3.074(2)	-O8	3.222(2)	-O15	3.054(2)
-O2	3.374(2)	-O6	3.360(2)	-O9	3.162(2)
Среднее	2.970	Среднее	2.943	Среднее	2.930
К4-полиэдр		К5-полиэдр		К6-полиэдр	
-O8	2.693(2)	-O1 (×2)	2.870(3)	-O4 (×2)	2.773(5)
-O12	2.810(2)	-O10 (×2)	2.925(4)	-O5 (×2)	2.849(3)
-O16	2.882(2)	-O11 (×2)	3.042(3)	-O6 (×2)	2.974(8)
-O9	2.908(2)	-O6 (×2)	3.318(5)	-O10 (×2)	3.364(9)
-O14	2.927(2)				
-O15	2.948(2)				
-O13	3.005(2)				
-O14	3.008(2)				
-O16	3.305(2)				
Среднее	2.943	Среднее	3.039	Среднее	2.990
			-K6		3.524(15)
S1-тетраэдр			S2-тетраэдр		
-O1	1.427(2)		-O5	1.431(2)	
-O2	1.475(2)		-O6	1.431(2)	
-O3	1.472(2)		-O7	1.541(2)	
-O4	1.434(2)		-O8	1.429(2)	
Среднее		1.452	Среднее		1.458
S3-тетраэдр			S4-тетраэдр		
-O9	1.507(2)		-O13	1.428(2)	
-O10	1.427(2)		-O14	1.434(2)	
-O11	1.430(2)		-O15	1.430(2)	
-O12	1.492(2)		-O16	1.562(2)	
Среднее		1.464	Среднее		1.464

**Таблица D8.** Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O-H...O в структуре  $K_9H_7(SO_4)_8$  при 405 К, полученные по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения

O-H...O	O-H	H...O	O...O	<OHO
O7-H1...O3	1.11(4)	1.42(4)	2.513(3)	168(4)
O12-H2-O12'	1.408(2)	1.408(2)	2.817(3)	180
O16-H3...O2	0.79(4)	1.84(4)	2.625(3)	169(4)
O9-H4...O2	0.89(5)	1.98(5)	2.770(3)	148(5)

**Таблица D9.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К

Структура	$(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$	
	Образец 1	Образец 2
Размер образца, мм	0.18×0.18×0.20	0.10×0.10×0.20
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4	
$a$ , Å	7.080(1)	7.077(1)
$b$ , Å	19.839(3)	19.826(3)
$c$ , Å	23.519(3)	23.488(4)
$\alpha$ , град	90	90
$\beta$ , град	95.55(1)	95.49(1)
$\gamma$ , град	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3288.06	3280.30
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.296	2.301
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.7107$	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.76	1.76
Дифрактометр	Xcalibur S	
Тип сканирования	$\omega$	
Учет поглощения; $T_{\min} / T_{\max}$	0.991 / 1	0.868 / 1
$\theta_{\max}$ , град	40.16	37.72
Пределы $h, k, l$	-13 < $h$ < 13 -36 < $k$ < 36 -43 < $l$ < 43	-12 < $h$ < 12 0 < $k$ < 33 0 < $l$ < 40
Число отражений: измеренных ( $N$ ) / независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{\text{int}}$	163345 / 21537, 0.028	119392 / 16993, 0.026
Метод уточнения	МНК по $F$	
Весовая схема	$w = 1/\sigma^2(F)$	
Число уточняемых параметров	501	501
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, тип 1, распр. Лоренца (Becker & Coppens [85]))	$0.41(2) \times 10^4$	$0.29(2) \times 10^4$
$R/wR, S$	0.032/0.037, 1.80	0.028/0.031, 1.56
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.21 / 0.28	-0.18 / 0.22
Программы	CrysAlis [229], JANA2006 [62]; DIAMOND [34]	

**Таблица D10.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристалла  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К (образец 2)

АТОМЫ	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	4e	1	0.97520(5)	0.08294(2)	0.59682(2)	0.029(1)
K2	4e	1	0.54024(5)	0.07788(2)	0.40715(2)	0.028(1)
K3	4e	1	0.19515(5)	0.24711(2)	0.33333(2)	0.028(1)
K4	4e	0.95(1)	0.30850(5)	0.23779(2)	0.16802(2)	0.029(1)
N4	4e	0.05(1)	0.30850(5)	0.23779(2)	0.16802(2)	0.029(1)
K5	4e	0.92(1)	0.36429(5)	0.58396(2)	0.40745(2)	0.030(1)
N5	4e	0.08(1)	0.36429(5)	0.58396(2)	0.40745(2)	0.030(1)
K6	4e	1	0.88026(5)	0.41560(2)	0.76427(2)	0.027(1)
K7	4e	0.95(1)	0.63461(5)	0.41036(2)	0.22942(2)	0.029(1)
N7	4e	0.05(1)	0.63461(5)	0.41036(2)	0.22942(2)	0.029(1)
K8	4e	1	0.91952(5)	0.41012(2)	0.41213(2)	0.027(1)
K9	4e	0.83(1)	0.76991(5)	0.24681(3)	0.50145(2)	0.039(1)
N9	4e	0.17(1)	0.76991(5)	0.24681(3)	0.50145(2)	0.039(1)
S1	4e	1	0.45858(5)	0.10570(2)	0.56834(2)	0.024(1)
S2	4e	1	0.04301(5)	0.09435(2)	0.42940(2)	0.023(1)
S3	4e	1	0.71440(5)	0.24669(2)	0.34873(2)	0.019(1)
S4	4e	1	0.81281(5)	0.23909(2)	0.15121(2)	0.021(1)
S5	4e	1	0.88072(5)	0.58762(2)	0.42886(2)	0.021(1)
S6	4e	1	0.38953(5)	0.41219(2)	0.74571(2)	0.021(1)
S7	4e	1	0.12856(5)	0.40342(2)	0.25914(2)	0.021(1)
S8	4e	1	0.41920(5)	0.39039(2)	0.43038(2)	0.019(1)
O1	4e	1	0.5472(2)	0.36957(7)	0.01960(6)	0.047(1)
O2	4e	1	0.5893(2)	0.41313(8)	0.11551(6)	0.048(1)
O3	4e	1	0.3358(2)	0.45397(6)	0.05158(5)	0.034(1)
O4	4e	1	0.3265(2)	0.34105(7)	0.08692(6)	0.043(1)
O5	4e	1	0.8300(2)	0.64850(7)	0.08646(6)	0.041(1)
O6	4e	1	0.0622(2)	0.61525(7)	0.02418(6)	0.040(1)
O7	4e	1	0.8266(2)	0.53528(6)	0.05037(5)	0.034(1)
O8	4e	1	0.0739(2)	0.56866(7)	0.11905(6)	0.042(1)
O9	4e	1	0.4029(2)	0.80433(6)	0.18336(5)	0.032(1)

Таблица D10. Продолжение

Атомы	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
O10	4e	1	0.1461(2)	0.77718(6)	0.11024(5)	0.027(1)
O11	4e	1	0.4188(2)	0.70567(6)	0.12433(6)	0.039(1)
O12	4e	1	0.2000(2)	0.71347(6)	0.19743(5)	0.030(1)
O13	4e	1	0.9347(2)	0.28809(6)	0.12821(6)	0.042(1)
O14	4e	1	0.7153(2)	0.27506(6)	0.20065(5)	0.037(1)
O15	4e	1	0.9148(2)	0.18242(6)	0.17728(6)	0.039(1)
O16	4e	1	0.6563(2)	0.22072(6)	0.11030(5)	0.034(1)
O17	4e	1	0.2229(2)	0.02822(6)	0.04375(6)	0.040(1)
O18	4e	1	0.9697(2)	0.11183(7)	0.03086(5)	0.038(1)
O19	4e	1	0.0479(2)	0.05438(6)	0.12023(5)	0.028(1)
O20	4e	1	0.2625(2)	0.13775(6)	0.08673(6)	0.034(1)
O21	4e	1	0.5149(2)	0.11052(7)	0.20489(5)	0.036(1)
O22	4e	1	0.4851(2)	0.05112(6)	0.29290(5)	0.033(1)
O23	4e	1	0.2659(2)	0.14053(7)	0.26189(6)	0.042(1)
O24	4e	1	0.2568(2)	0.03211(6)	0.21548(6)	0.039(1)
O25	4e	1	0.7440(2)	0.95885(6)	0.20787(6)	0.038(1)
O26	4e	1	0.9993(2)	0.87813(7)	0.20166(6)	0.039(1)
O27	4e	1	0.7421(2)	0.85215(7)	0.25715(6)	0.041(1)
O28	4e	1	0.9660(2)	0.94092(6)	0.28755(5)	0.032(1)
O29	4e	1	0.7175(2)	0.83538(6)	0.07729(6)	0.036(1)
O30	4e	1	0.5031(1)	0.90401(6)	0.12595(5)	0.026(1)
O31	4e	1	0.6808(2)	0.95268(6)	0.05520(5)	0.032(1)
O32	4e	1	0.4256(2)	0.87444(7)	0.02725(5)	0.035(1)
O33	4e	1	0.1903(3)	0.24073(8)	0.50418(8)	0.075(1)
H1	4e	1	0.774(5)	0.542(2)	0.023(2)	0.09(1)
H2	4e	1	0.742(3)	0.259(1)	0.228(1)	0.043(8)
H3	4e	1	0.206(4)	0.041(1)	0.187(1)	0.060(9)
H4	4e	1	0.253(4)	0.035(2)	0.017(1)	0.07(1)
H5	4e	1	0.434(4)	0.834(1)	0.163(1)	0.065(9)
H6	4e	1	0.683(4)	0.943(1)	0.188(1)	0.050(7)
H7	4e	1	0.256(5)	0.202(2)	0.545(2)	0.095(11)
H8	4e	2/3	0.243(9)	0.228(3)	0.484(3)	0.076(3)
H9	4e	2/3	0.234(7)	0.270(3)	0.491(2)	0.049(2)
H10	4e	2/3	0.310(6)	0.253(2)	0.514(2)	0.024(1)

**Таблица D11.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К (образец 2) (также указаны средние значения)

K1-полиэдр		K2-полиэдр		K3-полиэдр	
-O13	2.684(1)	-O11	2.663(1)	-O5	2.733(1)
-O7	2.752(1)	-O22	2.727(1)	-O29	2.758(1)
-O28	2.749(2)	-O3	2.754(1)	-O23	2.774(1)
-O2	2.808(1)	-O1	2.835(1)	-O12	2.898(1)
-O6	2.901(1)	-O8	2.862(1)	-O10	2.925(1)
-O4	2.935(1)	-O5	2.987 (1)	-O11	2.934(1)
-O3	2.949(1)	-O7	2.990(1)	-O26	3.016(1)
-O8	3.119(1)	-O6	3.194(1)	-O27	3.038(1)
-O1	3.507(1)	-O2	3.420(2)	-O9	3.122(1)
Среднее	2.934	Среднее	2.937	Среднее	2.911
-S1	3.5762(9)	-S2	3.5612(5)	-S3	3.4555(5)
-S2	3.5688(8)	-S2	3.6211(5)	-S7	3.5643(5)
K4(N4)-полиэдр		K5(N5)-полиэдр		K6-полиэдр	
-O20	2.751(1)	-O16	2.745(1)	-O8	2.747(1)
-O4	2.807(1)	-O31	2.775(1)	-O12	2.789(1)
-O13	2.897(1)	-O20	2.839(1)	-O15	2.847(1)
-O27	2.912(1)	-O21	2.899(1)	-O21	2.865(1)
-O16	2.941(1)	-O32	2.925(1)	-O25	2.939(1)
-O23	2.966(1)	-O18	2.941(1)	-O28	2.949 (1)
-O14	3.000(1)	-O19	2.986(1)	-O23	2.953(1)
-O21	3.002(1)	-O17	3.229(1)	-O22	3.011(1)
-O15	3.021(1)	-O15	3.305(1)	-O24	3.174(1)
Среднее	2.922	Среднее	2.960	Среднее	2.919
-S4	3.4922(5)	-S5	3.5068(5)	-S6	3.4589(5)
-S6	3.5071(5)	-S4	3.5494(5)	-S7	3.6298(5)
K7(N7)-полиэдр		K8-полиэдр		K9(N9)-полиэдр	
-O2	2.665(1)	-O10	2.719(1)	-O10	2.809(1)
-O24	2.811(1)	-O17	2.788(1)	-O16	2.827(1)
-O14	2.838(1)	-O18	2.811(1)	-O1	2.849(1)
-O27	2.949(1)	-O26	2.858(1)	-O32	2.931(1)
-O28	2.954(1)	-O29	2.955(1)	-O33	2.972(2)
-O22	2.949(1)	-O19	2.974(1)	-O6	2.952(1)
-O9	2.965(1)	-O31	2.981(1)	-O13	3.169(2)
-O26	2.989(1)	-O32	3.026(1)	-O18	3.185(1)
-O25	3.321(1)	-O30	3.041(1)	-O11	3.228(2)
-O30	3.625(1)	-O9	3.699(2)		
Среднее	2.938	Среднее	2.906	Среднее	2.992
-S7	3.5011(5)	-S8	3.5426(5)	-S4	3.5130(6)
-S6	3.5731(5)	-S5	3.5546(5)	-S3	3.5709(6)

Таблица D11. Продолжение

S1-тетраэдр				S2-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O1	1.443(2)	O1-O2	2.404(2)	-O5	1.471(1)	O5-O6	2.395(2)
-O2	1.423(1)	O1-O3	2.412(2)	-O6	1.439(1)	O5-O7	2.399(2)
-O3	1.498(1)	O1-O4	2.394(2)	-O7	1.538(1)	O5-O8	2.412(2)
-O4	1.503(1)	O2-O3	2.369(2)	-O8	1.435(1)	O6-O7	2.422(2)
		O2-O4	2.390(2)			O6-O8	2.406(2)
		O3-O4	2.391(2)			O7-O8	2.359(2)
Среднее	1.467			Среднее	1.471		
S3-тетраэдр				S4-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O9	1.563(1)	O9-O10	2.438(2)	-O13	1.438(1)	O13-O14	2.424(2)
-O10	1.444(1)	O9-O11	2.407(2)	-O14	1.577(1)	O13-O15	2.402(2)
-O11	1.437(1)	O9-O12	2.347(2)	-O15	1.440(1)	O13-O16	2.384(2)
-O12	1.450(1)	O10-O11	2.392(2)	-O16	1.442(1)	O14-O15	2.412(2)
		O10-O12	2.405(2)			O14-O16	2.381(2)
		O11-O12	2.425(2)			O15-O16	2.418(2)
Среднее	1.474			Среднее	1.474		
S5-тетраэдр				S6-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O17	1.558(1)	O17-O18	2.430(2)	-O21	1.440(1)	O21-O22	2.406(2)
-O18	1.433(1)	O17-O19	2.335(2)	-O22	1.439(1)	O21-O23	2.388(2)
-O19	1.459(1)	O17-O20	2.399(2)	-O23	1.437(1)	O21-O24	2.429(2)
-O20	1.442(1)	O18-O19	2.406(2)	-O24	1.574(1)	O22-O23	2.421(2)
		O18-O20	2.399(2)			O22-O24	2.344(2)
		O19-O20	2.426(2)			O23-O24	2.408(2)
Среднее	1.473			Среднее	1.473		
S7-тетраэдр				S8-тетраэдр			
S-O		O-O		S-O		O-O	
-O25	1.577(1)	O25-O26	2.428(2)	-O29	1.458(1)	O29-O30	2.406(2)
-O26	1.441(1)	O25-O27	2.412(2)	-O30	1.505(1)	O29-O31	2.392(2)
-O27	1.444(1)	O25-O28	2.353(2)	-O31	1.479(1)	O29-O32	2.405(2)
-O28	1.436(1)	O26-O27	2.394(2)	-O32	1.445(1)	O30-O31	2.382(2)
		O26-O28	2.401(2)			O30-O32	2.403(2)
		O27-O28	2.429(2)			O31-O32	2.423(2)
Среднее	1.475			Среднее	1.472		

**Таблица D12.** Расстояния (Å) и углы (град) в водородных связях O–H $\cdots$ O в кристалле (K<sub>0.96</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O при 295 К (образец 2)

O–H $\cdots$ O	O–H	H $\cdots$ O	O $\cdots$ O	<O–H $\cdots$ O
O7–H1 $\cdots$ O3	0.73(1)	1.84(1)	2.564(2)	171(1)
O14–H2 $\cdots$ O12	0.72(1)	1.99(1)	2.703(2)	176(1)
O24–H3 $\cdots$ O19	0.75(1)	1.86(1)	2.599(2)	171(1)
O17–H4 $\cdots$ O31	0.69(1)	1.83(1)	2.513(2)	175(1)
O9–H5 $\cdots$ O30	0.80(1)	1.73(1)	2.532(2)	172(9)
O25–H6 $\cdots$ O30	0.68(1)	2.00(1)	2.677(2)	174(1)
O4–H7–O33	1.36(1)	1.28(2)	2.641(2)	177(1)
O33–H8 $\cdots$ O5	0.69(2)	2.30(1)	2.800(2)	131(2)
O33–H9 $\cdots$ O29	0.73(2)	2.13(1)	2.801(2)	155(2)
O33–H10 $\cdots$ O20	0.89(2)	2.80(1)	3.104(2)	102(1)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Структурные данные для кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  
 $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ 

**Таблица Е1.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ ,  $\text{Å}^2$ ) базисных атомов структуры кристаллов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (образец 1, дифрактометр Xcalibur S - первая строка; образец 2, дифрактометр CAD-4F - вторая строка) и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (третья строка)

Атом	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Cs1	4e	1.0	0.5	0.40546(3) 0.40495(3)	0.25	0.04038(9) 0.0380(1)
			0.5	0.40344(3)		0.03905(7)
Cs2	8f	1.0	0.32328(1)	0.13700(5)	0.38387(5)	0.0499(1)
			0.32333(1)	0.13639(5)	0.38373(6)	0.0476(1)
			0.323369(9)	0.13514(3)	0.38286(5)	0.0485(1)
P	4e	1.0	0.5	0.9123(1) 0.9115(1)	0.25	0.0289(2) 0.0266(2)
P, S2		0.75; 0.25	0.5	0.9086(1)		0.0276(3)
S	8f	1.0	0.15970(3)	0.13236(8)	0.07057(8)	0.0360(2)
S1			0.15938(4)	0.13152(9)	0.07022(8)	0.0344(2)
O1	8f	1.0	0.15907(3)	0.12937(7)	0.07001(7)	0.0359(2)
			0.4413(1)	0.8017(3)	0.1735(2)	0.0447(7)
			0.4415(1)	0.7997(3)	0.1729(2)	0.0423(7)
O2	8f	1.0	0.4425(1)	0.7995(2)	0.1715(2)	0.0446(6)
			0.5243(1)	0.0244(2)	0.1332(2)	0.0365(6)
			0.5244(1)	0.0239(3)	0.1338(2)	0.0348(5)
O3	8f	1.0	0.5250(1)	0.0214(2)	0.1348(2)	0.0366(5)
			0.1670(1)	0.7654(3)	0.7133(2)	0.0456(7)
			0.1670(1)	0.7662(4)	0.7146(3)	0.0442(7)
O4	8f	1.0	0.1665(1)	0.7693(2)	0.7169(2)	0.0455(6)
			0.1491(2)	0.7475(3)	0.4454(3)	0.0676(10)
			0.1491(2)	0.7462(4)	0.4455(3)	0.0655(11)
			0.1472(2)	0.7482(3)	0.4467(3)	0.0669(9)

Таблица Е1. Продолжение

Атом	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
O5	8 <i>f</i>	1.0	0.1024(2)	0.9823(3)	0.5577(3)	0.0647(9)
			0.1027(2)	0.9840(4)	0.5577(3)	0.0604(10)
			0.1026(1)	0.9859(3)	0.5589(2)	0.0591(8)
O6	8 <i>f</i>	1.0	0.2236(1)	0.9594(4)	0.5769(3)	0.0834(12)
			0.2234(2)	0.9613(5)	0.5777(4)	0.0802(13)
			0.2224(1)	0.9616(3)	0.5774(3)	0.0751(9)
H1	8 <i>f</i>	1.0	0.383(3)	0.208(6)	0.750(6)	0.11(2)
			0.389(4)	0.210(9)	0.760(9)	0.13(3)
			0.384(3)	0.245(7)	0.744(7)	0.18(2)
H2	4 <i>b</i>	1.0	0	0.5	0	0.11(2)
		0.75	0	0.5	0	0.13(4)
H3	8 <i>f</i>	0.5	0.200(5)	0.68(1)	0.45(1)	0.10(3)
			0.194(6)	0.67(1)	0.40(2)	0.09(4)
			0.182(4)	0.711(10)	0.472(9)	0.07(3)

Примечание. Тепловые параметры атомов H уточнены в изотропном приближении.

**Таблица Е2.** Основные межатомные расстояния (Å) в  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , а также разница расстояний  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (в сравнении с образцами 1 и 2)

	$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$		$\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\Delta_1$	$\Delta_2$
	образец 1	образец 2			
Cs1-O1 ×2	3.351(2)	3.342(2)	3.349(2)	-0.002	+0.007
Cs1-O2 ×2	3.239(2)	3.239(2)	3.243(2)	+0.004	+0.004
Cs1-O4 ×2	3.390(3)	3.402(3)	3.378(3)	-0.012	-0.024
Cs1-O5 ×2	3.026(3)	3.031(4)	3.022(2)	-0.004	-0.009
Cs1-O5' ×2	3.198(3)	3.205(3)	3.213(2)	+0.015	+0.008
Среднее	3.241	3.244	3.241	0.000	-0.003
Cs2-O1	3.221(2)	3.227(2)	3.238(2)	+0.017	+0.011
Cs2-O2	3.167(2)	3.176(2)	3.184(2)	+0.017	+0.008
Cs2-O3	3.289(2)	3.294(2)	3.307(2)	+0.018	+0.013
Cs2-O3'	3.295(2)	3.302(3)	3.318(2)	+0.023	+0.016
Cs2-O4	3.245(3)	3.239(3)	3.245(3)	0.000	+0.006
Cs2-O4'	3.393(3)	3.380(3)	3.383(2)	-0.010	+0.003
Cs2-O5	3.331(3)	3.325(3)	3.324(2)	-0.007	-0.001
Cs2-O6	3.178(3)	3.182(4)	3.195(3)	+0.017	+0.013
Cs2-O6'	3.200(3)	3.199(3)	3.200(2)	0.000	+0.001
Cs2-O6''	3.339(3)	3.331(4)	3.333(3)	-0.006	+0.002
Среднее	3.266	3.266	3.273	+0.007	+0.007
P(P/S2)-O1 ×2	1.515(2)	1.522(2)	1.504(2)	-0.011	-0.018
P(P/S2)-O2 ×2	1.519(2)	1.517(2)	1.513(2)	-0.006	-0.004
Среднее	1.517	1.520	1.509	-0.008	-0.011
O1-O1'	2.483(3)	2.486(3)	2.473(3)	-0.010	-0.013
O1-O2	2.469(3)	2.477(3)	2.458(3)	-0.011	-0.019
O1-O2'	2.483(3)	2.490(3)	2.469(2)	-0.014	-0.021
O2-O2'	2.475(3)	2.466(3)	2.453(2)	-0.022	-0.013
Среднее	2.477	2.480	2.463	-0.014	-0.017
S(S1)-O3	1.507(2)	1.518(3)	1.527(2)	+0.020	+0.009
S(S1)-O4	1.462(3)	1.469(3)	1.456(2)	-0.006	-0.010
S(S1)-O5	1.434(3)	1.433(3)	1.436(2)	+0.002	+0.003
S(S1)-O6	1.446(3)	1.456(4)	1.443(2)	-0.003	-0.013
Среднее	1.462	1.469	1.466	+0.004	-0.003
O3-O4	2.394(3)	2.402(4)	2.399(3)	+0.005	-0.003
O3-O5	2.424(3)	2.435(4)	2.430(3)	-0.006	-0.005
O3-O6	2.365(4)	2.372(5)	2.365(3)	0.000	-0.007
O4-O5	2.370(4)	2.388(5)	2.369(3)	-0.001	-0.019
O4-O6	2.395(4)	2.415(5)	2.414(4)	+0.019	-0.001
O5-O6	2.376(4)	2.375(5)	2.375(3)	-0.001	0.000
Среднее	2.387	2.398	2.392	+0.005	-0.006

**Таблица Е3.** Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O-H-O в кристаллах  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (образец 1 - первая строка; образец 2 - вторая строка) и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (третья строка); также указана разница расстояний O-O в кристалле  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  в сравнении с  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  -  $\Delta_{\text{O}\cdots\text{O}}$

	O-H	H-O	O-O	<O-H-O	$\Delta_{\text{O}\cdots\text{O}}$
O3...H1...O1	1.192(2)	1.439(2)	2.584(3)	158.2(1)	+0.023
	1.25(8)	1.41(9)	2.589(4)	153(6)	+0.018
	1.14(7)	1.47(7)	2.607(3)	171(5)	
O2...H2...O2''	1.232(2)	1.232(2)	2.464(2)	180	+0.013
	1.235(2)	1.235(2)	2.471(2)	180	+0.006
	1.239(2)	1.239(2)	2.477(2)	180	
O4...H3...O6'	1.153(3)	1.888(3)	3.030(4)	170.4(2)	+0.089
	1.2(1)	1.9(1)	3.045(5)	157(10)	+0.074
	0.75(8)	2.45(8)	3.119(4)	151(8)	

**Таблица Е4.** Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры порошковых образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  при 420 К

		$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$		$\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$	
Сингония, пр. гр., $Z$		Тетрагональная, $I4_1/amd$ , 4	Кубическая, $Pm\bar{3}m$ , 1	Тетрагональная, $I4_1/amd$ , 4	Кубическая, $Pm\bar{3}m$ , 1
$a$ , Å		5.74111(30)	4.93914(12)	5.74449(9)	4.94387(8)
$c$ , Å		14.1927(13)		14.2089(3)	
Cs	Позиция	$4a$	$1b$	$4a$	$1b$
	$q$	1.0	1.0	1.0	1.0
	$x$	0	0.5	0	0.5
	$y$	0.75	0.5	0.75	0.5
	$z$	0.125	0.5	0.125	0.5
	$V_{\text{изо}}$	8.7(2)	17.5(1)	7.88(6)	17.5(1)
S/P	Позиция	$4b$	$1a$	$4b$	$1a$
	$q$	1.0	1.0	1.0	1.0
	$x$	0	0	0	0
	$y$	0.25	0	0.25	0
	$z$	0.375	0	0.375	0
	$V_{\text{изо}}$	12.7(8)	13.2(2)	11.1(2)	12.4(3)
O	Позиция	$16h$	$24k$	$16h$	$24k$
	$q$	1.0	1/6	1.0	1/6
	$x$	0	0	0	0
	$y$	0.059(5)	0.141(2)	0.057(1)	0.142(2)
	$z$	0.320(2)	0.266(2)	0.316(1)	0.265(2)
	$V_{\text{изо}}$	22.8(2)	12.6(8)	17.7(3)	12.9(7)
$R/wR$		0.023/0.029		0.018/0.025	

**Таблица Е5.** Позиция, заселенность позиции ( $q$ ), координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U$ , Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристаллов Cs<sub>6</sub>H(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (образец 1 при 290 К - первая строка; образец 2 при 273 К - вторая строка)

Атом	Позиция Уайкова	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Cs1	24 <i>d</i>	1.0	0.09924(3) 0.09897(3)	0	1/4	0.0263(2) 0.0241(3)
S1	12 <i>a</i>	1.0	3/8	0	1/4	0.0234(1) 0.0227(2)
P1	16 <i>c</i>	1.0	0.99789(2) 0.99838(3)	0.99789(2) 0.99838(3)	0.99789(2) 0.99838(3)	0.0219(1) 0.0205(1)
O1	48 <i>e</i>	1.0	0.7792(1) 0.7794(1)	0.0662(1) 0.0662(1)	0.0783(1) 0.0785(1)	0.0319(4) 0.0309(5)
O2	48 <i>e</i>	1.0	0.0885(1) 0.0886(1)	0.9515(1) 0.9518(1)	0.0323(1) 0.0326(1)	0.0274(3) 0.0269(4)
O3	16 <i>c</i>	1.0	0.9394(1) 0.9399(1)	0.9394(1) 0.9399(1)	0.9394(1) 0.9399(1)	0.0303(3) 0.0301(4)
H1*	48 <i>e</i>	1.0	0.907(4) 0.901(4)	0.049(3) 0.047(3)	0.087(3) 0.088(4)	0.05(1) 0.06(1)

\* Атомы Н уточнены в изотропном приближении тепловых параметров.

**Таблица Е6.** Основные межатомные расстояния (Å) в Cs<sub>6</sub>H(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

	Cs <sub>6</sub> H(HSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		CsHSO <sub>4</sub> [102]	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [127]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [256]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [257]	
	Образец 1 290 К	Образец 2 273 К					
Cs1-O	-O1 ×2	3.381(2)	3.370(2)	3.122	3.238		
	-O1 <sup>1</sup> ×2	3.263(2)	3.245(2)	3.235	3.098		
	-O2 ×2	3.247(2)	3.197(2)	3.287	3.396		
	-O2 <sup>1</sup> ×2	3.217(1)	3.226(2)	3.105	3.396		
	-O3 ×2	3.175(2)	3.169(2)	3.350	3.111		
				3.513	3.111		
				3.172	3.428		
				3.403	3.428		
				3.114	3.469		
			3.503	3.469			
Среднее	3.257	3.241	3.280 (3.293 [105])	3.314 (3.323 [114])			
S1-O	-O1×4	1.485(2)	1.482(2)	1.439	1.426 1.537		
				1.428			
				1.469			
				1.570			
Среднее	1.485	1.482	1.477 (1.472 [105])	1.482			
P1-O	-O2×3	1.563(1)	1.552(2)	1.606 1.464 1.539 1.539	1.493 1.550 1.543 1.554		
	-O3	1.472(2)	1.467(2)				
Среднее	1.540	1.530	1.537 (1.531 [114])	1.535			
<b>Водородные связи</b>							
O-H...O		2.558(2)	2.547(2)	2.554 (2.544 [105])	2.562 (2.534 [114])	2.648	2.560
					2.427 (2.467 [114])		2.583
							2.850

**Таблица Е7.** Расстояния (Å) и углы (град) водородной связи O2-H1...O1 в Cs<sub>6</sub>H(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (образец 1 - первая строка; образец 2 - вторая строка)

O2-H1	H1...O1	O2...O1	<O2-H1...O1
0.70(5)	1.88(5)	2.558(2)	167(5)
0.77(5)	1.78(5)	2.547(2)	172(5)