

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
И СИММЕТРИЯ ФАЗ ГИДРОСУЛЬФАТОВ
И ГИДРОСЕЛЕНАТОВ ЦЕЗИЯ

А.М.Балагуров, А.В.Белушкин, А.И.Бескровный,
С.Вратислав¹, Я.Вонсицки, И.Д.Датт², М.Длоуга¹,
З.Ирак³, И.Натканец, Б.Н.Савенко, Л.А.Шувалов⁴

Приведены новые и заново рассмотрены ранее полученные данные по кристаллографическим параметрам и симметрии фаз гидро- и дейтеросульфатов и селенатов цезия. Установлено, что пространственная группа как фазы III $CsHSO_4$, так и фазы II всех исследованных кристаллов - $P2_1/c$. Рассмотрены варианты симметрии суперинионной фазы I. Трансляционная симметрия кристаллов в этой фазе одинаково хорошо описывается гексагональной и тетрагональной решетками, однако вопрос о пространственной симметрии остается пока открытым.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Crystal Data and Symmetry
of Phases of Cesium Hydrogen
Sulphate and Selenate
A.M.Balagurov et al.

New crystallographic data of cesium hydrogen and deuterium sulphates and selenates are reported together with previously obtained data which are re-analysed. For all the compounds in phase II as well as for $CsHSO_4$ in phase III the space group has been determined to be $P2_1/c$. The symmetry of superionic phase I is also discussed. In this phase the unit cell is hexagonal or tetragonal but the space group is not yet known. The experiments have been performed on neutron diffractometer on the IBR-2 pulsed reactor.

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

¹Политехнический институт, Прага

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

³Институт физики, Прага

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

В нейтронографических работах^{1-6/}, выполненных в ЛНФ ОИЯИ ранее, изучались фазы и фазовые переходы в кристаллах гидро- и дейтеросульфата цезия, существующие в интервале температур от комнатной и до точки плавления. В новой серии экспериментов получены кристаллографические данные для фаз гидро- и дейтероселенатов цезия. Кроме того, удалось объяснить некоторые из результатов, относящихся к кристаллам сульфата цезия, которые ранее оставались непонятными либо были неправильно интерпретированы. Поэтому в настоящей работе приведены новые и пересмотрены старые данные по симметрии фаз кристаллов $CsHSO_4$, $CsDSO_4$, $CsHSeO_4$ и $CsDSeO_4$.

Простое сравнение дифракционных спектров, измеренных на поликристаллах, показывает, что эти соединения изоморфны как в фазе I, так и в фазе II, и только $CsHSO_4$ имеет, кроме того, особую фазу III. Однако кристаллам гидросульфата цезия приписывалась пространственная группа $P2_1/m$ в фазах III^{7/} и II^{2/}, а кристаллам гидроселената цезия - группа $P2/c$ в фазе II^{8/}, соответственно параметры элементарных ячеек сильно различались /табл.1/. В то же время на нейтронограммах $CsHSO_4$ в фазах III и II /далее CHS-III и CHS-II/ и $CsDSO_4$ в фазе II /далее CDS-II/ присутствуют "лишние" дифракционные пики, т.е. пики, которые не индексируются в указанных решетках. Недавно проведенный анализ кфорограмм кристалла CDS-II показал^{9/}, что истинной пространственной группой этой фазы является $P2_1/c$, и необходимо переопределить параметры элементарной ячейки, приведенные в^{2/}. Ниже показано, что аналогичное переопределение параметров необходимо сделать и для CHS-III и II. Для $CsHSeO_4$ в фазе II /CHSe-II/ параметры в работе^{8/} приведены правильные, но и в этом случае истинной пространственной группой является $P2_1/c$.

Кроме результатов по фазам III и II, в настоящей работе обсуждается вопрос о симметрии и параметрах ячейки суперионной фазы кристаллов гидросульфатов и гидроселенатов цезия.

1. Эксперименты по дифракции нейтронов

Большинство экспериментов выполнено на нейтронном дифрактометре ДН-2, действующем на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ^{10/}. Измерялись двумерные дифракционные спектры

с разверткой по длине волны и углу рассеяния. Одновременно регистрировались все пики, попадающие в интервалы $1 \pm 12\text{А}$ по d_{hkl} и 12° по углу рассеяния. Процедура нагревания образцов при переходе в фазу I была такой же, как в ^{4/}. Монокристаллические образцы представляли собой пластинки объемом от 3 до 20 мм³, масса поликристаллических образцов была около 3 г. Спектры от поликристаллов измерялись при углах рассеяния 45, 90 и 145°; от монокристаллов - при $2\theta = 90^\circ$, а при уточнении параметров ячейки - при 150°. Для калибровки данных по d_{hkl} применялся стандартный поликристаллический Al₂O₃. Измерения дифракционных спектров от поликристаллов CHS, CDS и CHSe были также проведены на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М ^{11/} одновременно со спектрами неупругого рассеяния нейтронов ^{1,3,6/}. На рис. 1 представлены нейтронограммы трех фаз CHS, полученные после нормировки на спектр падающих нейтронов и вычитания некогерентной составляющей фона. Индексы Миллера дифракционных пиков /другие, чем в ранее опубликованных работах ^{2,3/} поставлены с учетом данных, представленных в настоящей работе. Дифракционный спектр от поликристалла CDS -II, кроме того, измерен на дифрактометре Политехнического института в Ржеже /ЧССР/, там же проводились измерения по определению процента дейтерия, при котором в порошках CsH_xD_{1-x}SO₄ существует переход III → II. В образцах, обозначаемых как CDS и CDSe, дейтерирование было проведено на 70%.

2. Результаты

2.1. CsHSO₄ -III. Кристаллографические данные и координаты атомов CHS -III были определены рентгенографически в работе ^{7/}. Однако на нейтронограммах поликристаллического CHS -III ^{2/} присутствуют, по крайней мере, три дифракционных пика с $d_{изм} = 5,0; 4,7$ и $3,7 \text{ \AA}$, которые не удается проиндексировать по параметрам элементарной ячейки из ^{7/}. Указанные d можно получить, если предположить, что пространственная группа этой фазы есть P2₁/c, и переопределить параметры обратной решетки по формулам /рис. 2/:

$$\vec{a}^* = \vec{a}^*, \quad \vec{b}^* = -\vec{b}^*, \quad \vec{c}^* = (\vec{a}^* - \vec{c}^*)/2. \quad //$$

В прямом пространстве этому соответствуют соотношения

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

Таблица 1

Кристаллографические данные /литературные/ для CsHSO_4 , CsDSO_4 и CsHSO_4

Соединение	Фаза	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β°	z	$v_c, \text{Å}^3$
CsHSO_4 7	III	$P2_1/m$	7,304	5,810	5,491	101,5	2	228,3
CsDSO_4 2	II	$P2_1/m$	7,302	8,092	3,834	98,5	2	224,1
CsHSO_4 8	II	$P2/c$	7,972	8,427	7,811	111,2	4	489,2

Таблица 2

Уточнение параметров решетки CDSe-I в различных сингониях

Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	β°	R_d -фактор, %
моноклинная (m)	8,311(3)	8,432(13)	8,282(9)	119,8(1)	0,14
гексагональная (h)	8,334(3)	8,394(7)	8,334	120	0,16
ромбическая (o)	8,330(5)	8,412(9)	14,45(1)	90	0,14
тетрагональная (t)	5,906(4)	5,906	14,43(1)	90	0,16

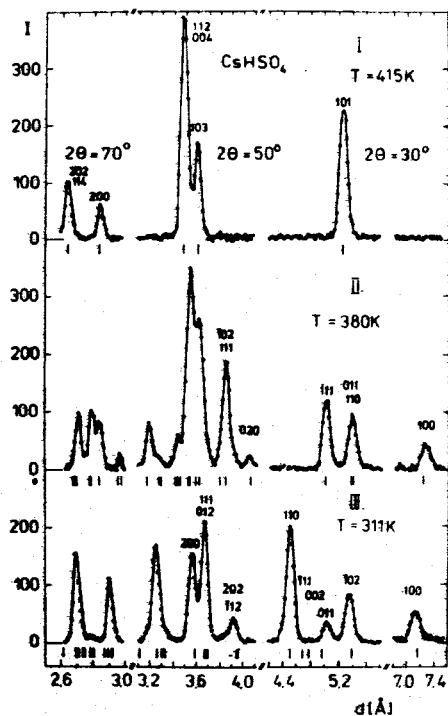
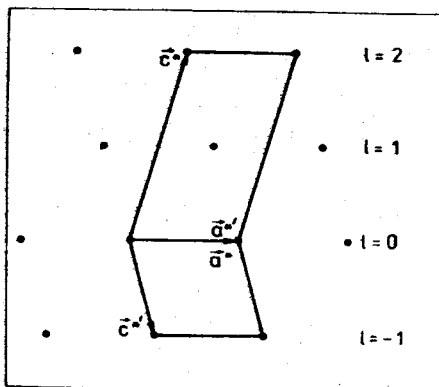


Рис.1. Характерные нейтронные дифракционные спектры от поликристалла CsHSO_4 /фазы III, II и I/ в области межплоскостных расстояний 2,5-7,5 Å.

Рис.2. Сечение $(h0l)$ обратной решетки CHS-III . Для пр.гр. $P2_1/c$ $F_{h0l} \equiv 0$ при $l = 2n + 1$, и можно построить ячейку на векторах (\vec{a}^*, \vec{c}^*) . Истинная ячейка должна быть построена на векторах $(\vec{a}^{*'}, \vec{c}^{*'})$.



Новые абсолютные величины параметров ячейки выражаются следующим образом:

$$a' = (a^2 + c^2 + 2ac \cos \beta)^{1/2}, \quad b' = b, \quad c' = 2c,$$

$$\cos \beta' = -2(c^2 + a \cdot c \cdot \cos \beta) / (a' \cdot c').$$

13/

Удвоение вдоль \vec{c} автоматически приводит к появлению плоскости скользящего отражения в новой ячейке, а для исчез-

новения зеркальной плоскости в старой ячейке достаточно, чтобы это произошло для какой-либо пары атомов. Пересчет параметров CHS -III из^{7/} по формулам /3/ дает величины

$$a' = 8,216 \text{ \AA}, \quad b' = 5,810 \text{ \AA}, \quad c' = 10,982 \text{ \AA}, \quad \beta' = 119,4^\circ. \quad /4/$$

Эксперимент на монокристалле подтвердил, что истинная пространственная группа фазы III CsHSO_4 - $P2_1/c$. Процедура уточнения параметров привела к значениям

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

$$\beta = 119,4/1/^\circ,$$

/5/

что хорошо согласуется с /4/. Для рефлексов (011), ($\bar{1}11$) и (111) рассчитанные по /5/ d_{hkl} равны 4,966; 4,676 и 3,666 \AA соответственно и практически точно совпадают с указанными выше $d_{\text{изм}}$.

2.2. CsHSO_4 -II, CsDSO_4 -II. Анализ дифракционного спектра от CDS -II, измеренного на дифрактометре с хорошей разрешающей способностью $\lambda_0 = 1,367 \text{ \AA}$ в области средних межплоскостных расстояний /рис.3/, подтвердил данные работы^{9/} о пространственной группе этой фазы. Таким образом, для получения правильных значений параметров элементарной ячейки фазы II CHS и CDS необходимо провести замену предложенной в^{2/} решетки по формулам /1/÷/3/, что для CDS-II дает:

$$a = 7,729/5/ \text{ \AA}; \quad b = 8,092/5/ \text{ \AA}; \quad c = 7,668/9/ \text{ \AA};$$

$$\beta = 110,9/1/^\circ.$$

/6/

Эти величины согласуются с данными^{9/} и близки к значениям параметров ячейки CHSe -II^{8/}. Параметры CHS -II определялись только по спектрам от поликристаллов и в пределах ошибок оказались такими же, как у CDS-II. Несмотря на переопределение параметров элементарной ячейки кристаллов CHS в фазах III и II, структурная модель перехода III \rightarrow II, предложенная в^{4/}, является возможной, в частности, при переходе направление оси 2_1 должно измениться на угол $\sim 45^\circ$.

Большой интерес представляет вопрос об изотопическом неизомерфизме CHS и CDS, проявляющемся в отсутствии перехода II \rightarrow III у кристаллов CDS при дейтерировании свыше 70%^{2,5/}. Для уточнения морфотропной границы между фазами III и II нами проведены измерения дифракционных спектров от порошков $\text{CsH}_x\text{D}_{1-x}\text{SO}_4$ при $x = 0,4$ и $0,6$. Выяснилось,

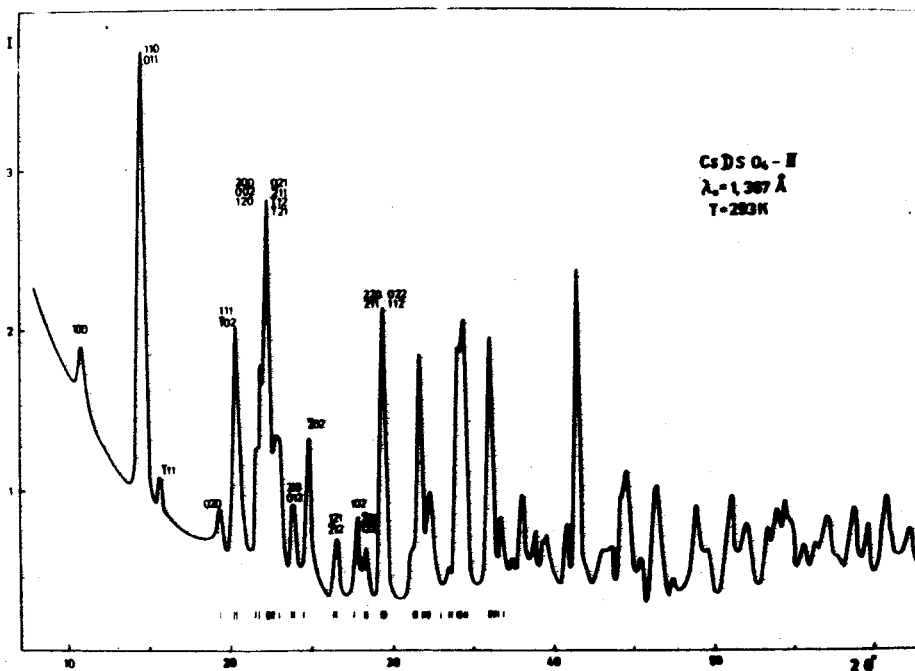


Рис.3. Дифракционный спектр от поликристалла CSDSO_4 -II, измеренный при $T = 293\text{K}$ на дифрактометре с $\lambda_0 = 1,367 \text{ \AA}$. Индексы Миллера даны для параметров/6/.

что при комнатной температуре $\text{CsH}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{SO}_4$ находится в фазе III, а $\text{CsH}_{0,4}\text{D}_{0,6}\text{SO}_4$ - в фазе II, т.е. морфотропная граница между фазами III и II лежит в районе 50% концентрации дейтерия.

2.3. CsHSeO_4 -II, CsDSeO_4 -II. Рентгеновские данные о симметрии и параметрах ячейки CsHSeO_4 при комнатной температуре приведены впервые в ¹² и повторены в работах ^{8,13}/табл.1/.

Наши измерения дифракционных спектров, проведенные как на поликристаллах, так и на нескольких монокристаллах, показали следующее. Параметры элементарной ячейки CHSe совпадают в пределах ошибок с данными ¹², однако для рефлексов типа $h0k0$ наблюдаются систематические погашения при $k = 2n+1$, т.е. двойная ось является винтовой, и, следовательно, пространственная группа есть $P2_1$. Для CSDSe -II получен аналогичный результат для пространственной группы, а уточнение параметров дало

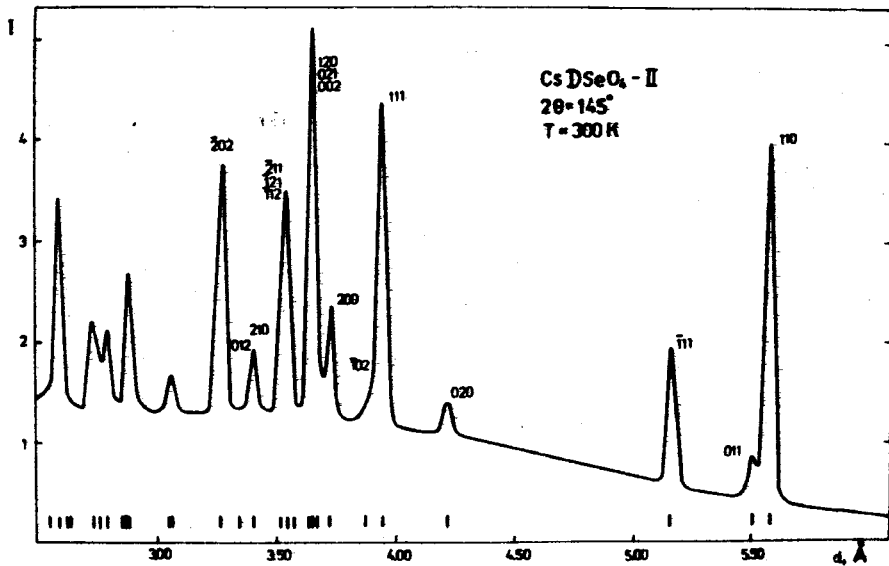


Рис.4. Дифракционный спектр от поликристалла CDS_e -II.

$$a = 7,983/2/\text{Å}; \quad b = 8,427/3/\text{Å}; \quad c = 7,814/3/\text{Å};$$

$$\beta = 111,29/1/^\circ,$$

171

т.е. величины, практически совпадающие с данными^{12/} для CHSe -II.

2.4. Симметрия и параметры ячейки суперионной фазы. В работе^{8/} приведены данные оптических и рентгеновских исследований CsHSeO₄ при $T > T_c = 403\text{K}$, исходя из которых для фазы I этого кристалла была установлена точечная группа $4/m\bar{3}m$ и определены параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a_t = b_t = 4,18 \text{ Å}$, $c_t = 7,20 \text{ Å}$. Действительно, при переходе II \rightarrow I в CHSe и CDS_e наблюдается /так же, как и в CHS / значительное уменьшение числа дифракционных пиков на нейтронограммах поликристаллов /рис.1, 4 и 5/, что может свидетельствовать о повышении симметрии структуры. Однако проиндексировать все наблюдаемые пики на основании данных из^{8/} невозможно /в частности, сильный рефлекс с $d = 5,46 \text{ Å}$ /. Исследование монокристаллов CDS_e показало, что при фазовом переходе II \rightarrow I, так же, как в CDS^{4/}, происходит разбиение их на блоки, симметрию фазы I при этом установить не удастся, но наблюдаемые дифракционные пики по d_{hkl} хорошо совпадают с измеренными на поликристалле. Уточнение параметров элемен-

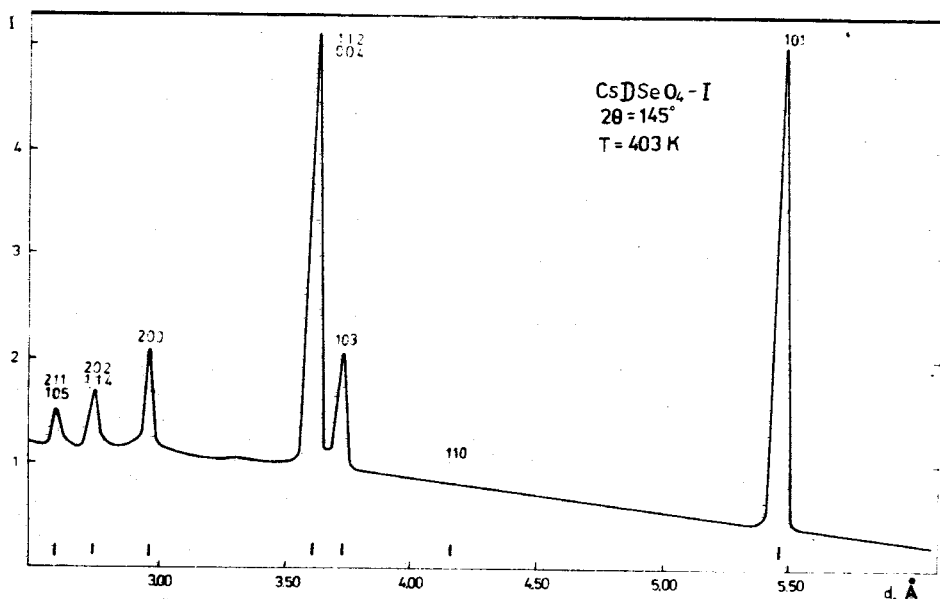


Рис.5. Дифракционный спектр от поликристалла CDSe -I. Индексы Миллера приведены для t -решетки.

тарной ячейки велось при нескольких предположениях относительно симметрии решетки и дало результаты, представленные в табл.2. В этой таблице $R_d = \sum |d_{изм} - d_{выч}| / \sum d_{изм}$, где $d_{изм}$, $d_{выч}$ - измеренные и вычисленные d_{hkl} , h -решетка взята во 2-й установке. Величины параметров m - и h -решеток очень близки, максимальный сдвиг в положении пиков из-за $a \neq c$ и $\beta \neq 120^\circ$ в случае m -решетки составляет только 0,13% и ненаблюдаем в наших экспериментах. Результат для σ -решетки фактически точно соответствует h -решетке, взятой в ромбической установке: $a_0 = a_h$, $b_0 = b_h$, $c_0 = \sqrt{3} c_h$, а чуть лучший R_d -фактор является просто следствием большего числа свободных параметров. Описание измеренного набора d_{hkl} возможно и для объемноцентрированной t -решетки. Результат уточнения параметров при этом предположении также приведен в табл.2. Сравнение новых параметров t -решетки a'_t и c'_t с данными работы^{8/} показывает, что с хорошей точностью $a'_t = \sqrt{2} a_t$, $c'_t = 2c_t$, т.е. для описания измеренного в фазе I набора d_{hkl} необходимо выбрать $\vec{a}'_t = \vec{a}_t + \vec{b}_t$, $\vec{b}'_t = -\vec{a}_t + \vec{b}_t$, $\vec{c}'_t = 2\vec{c}_t$. Аналогичные результаты получены для CHS -I и CDS-I /см. табл.3/.

Как уже отмечалось, результаты оптических и рентгеновских исследований CHSe^{8/} и оптических исследований CDS^{14/} свидетельствуют о том, что кристаллы в суперионной фазе принадлежат к тетрагональному классу симметрии. Из наших данных следует, что все представители исследованного се-

Таблица 3

Кристаллографические данные для гидросульфатов и гидроселенатов цезия

Соединение	Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β°	z	v, Å ³	Группа
CsHSO ₄	III	8,223(4)	5,814(3)	10,990(10)	119,4(1)	4	457,7	P2 ₁ /c
CsHSO ₄	II	7,729(5)	8,092(5)	7,668(9)	110,9(1)	4	448,0	P2 ₁ /c
CsDSO ₄								
CsHSeO ₄ ^{/8/}	II	7,972	8,427	7,811	111,2	4	489,2	P2 ₁ /c
CsDSeO ₄	II	7,983(2)	8,427(3)	7,814(3)	111,3(1)	4	489,8	P2 ₁ /c
CsHSC ₄		5,73(1)	5,73	13,99(2)	90	4	459,4	
CsDSC ₄	I	5,73(1)	5,73	14,03(2)	90	4	460,6	4/mmm
CsDSeO ₄		5,906(4)	5,906	14,43(1)	90	4	503,5	

мейства кристаллов изоморфны в фазе I, однако сделать окончательный выбор в пользу одной из 4 рассмотренных сингоний пока не удается.

Заключение

Все вновь установленные кристаллографические характеристики гидро- и дейтеросульфатов и селенатов цезия приведены в табл.3. Параметры элементарной ячейки кристаллов в фазе I даны для t -решетки, существование которой представляется наиболее вероятным по совокупности результатов рентгеновских, оптических и нейтронографических исследований. Однако для окончательного выбора одной из 4 рассмотренных сингоний, а также для определения точечной и пространственной групп требуется проведение дополнительных экспериментов. В частности, измерение дифракционных спектров от поликристаллов при $T > T_c$ с разрешением по $\Delta d/d$ лучше, чем 0,1%, могло бы дать ответ на вопрос о трансляционной симметрии фазы I. Не исключено, однако, что при переходе в суперионную фазу симметрия решетки повышается, например до тетрагональной, но пространственная группа остается $P2_1/c$.

Авторы благодарны Н.М.Щагиной за приготовление образцов, А.И.Баранову, В.П.Дмитриеву, Ю.М.Останевичу и Н.М.Плакиде за полезные обсуждения.

Литература

1. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-83-855, Дубна, 1983.
2. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 14-84-536, Дубна, 1984.
3. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.
4. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P14-84-684, Дубна, 1984.
5. Balagurov A.M. et al. *Ferroelectrics*, 1985, 64, p.59.
6. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-85-436, Дубна, 1985.
7. Itoh K., Ozaki I., Nakamura E. *Acta Cryst.*, 1981, B37, p.1908.
8. Yokota S. *J.Phys.Soc.Jap.*, 1982, 51, p.1884.
9. Диланян Р.А. и др. ФТТ, 1985, 27, с.2735.
10. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
11. Балука Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
12. Yokota S. et al. *J.Phys.Soc.Jap.*, 1982, 51, p.199.
13. Yokota S., Makita Y. *J.Phys.Soc.Jap.*, 1982, 51, p.9.
14. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, с.1203.

Рукопись поступила 4 декабря 1985 года.