

На правах рукописи

МАКАРОВА ИРИНА ПАВЛОВНА

**Структурные аспекты фазовых переходов
в кристаллах-суперпротониках**

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Официальные оппоненты: **Асланов Леонид Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Балагуров Анатолий Михайлович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Шибасева Римма Павловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник сектора элементного и структурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится «__»_____ 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovet/zashchity-dissertatsii>

Автореферат разослан «__»_____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

Фролов К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Впервые высокая протонная проводимость у представителей этого семейства, кристаллов $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$, была обнаружена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова А.И. Барановым [1]. По аналогии с супериониками эти кристаллы были названы суперпротониками. Внимание к этому кристаллическому семейству связано с развитием существующих представлений о природе водородных связей в конденсированных средах и изучением влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов. Высокая протонная проводимость при умеренных температурах делает указанный класс соединений привлекательным с точки зрения 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 требуют совершенствования технологий, поэтому 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 и накопленный экспериментальный материал по исследованию большого числа кристаллов-суперпротоников, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации связи структуры и свойств суперпротонных фаз. Это связано как с проблемами получения данных о структуре высокотемпературных фаз, с отсутствием информации о структурных модификациях многих уже полученных соединений при изменении внешних условий, так и с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных.

При установлении закономерных связей 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, поэтому 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, 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 механизма фазового перехода на атомном уровне необходимы структурные данные в температурных интервалах до и после фазового перехода. Как показывает опыт исследования фазовых переходов в водородсодержащих материалах, к которым относятся и изучаемые кристаллы, в этих процессах водородные связи (и/или их изменения) часто играют решающую роль, поэтому надежная локализация атомов водорода являлась одной из задач, решаемых в работе. Прецизионные структурные исследования кристаллов 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 $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), закономерных взаимосвязей между структурой и физическими свойствами.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели было необходимо решение следующих задач:

- определение атомной структуры кристаллов-суперпротонов $M_mH_n(АO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (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-суперпротонов, принадлежащих семейству $M_mH_n(АO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), установлена взаимосвязь структурных изменений и появления высокой протонной проводимости. Обнаружено динамическое разупорядочение позиций атомов О 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 $M_9H_7(AsO_4)_8 \cdot yH_2O$. 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-суперпротонов, 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. Произошедшая 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. Нижний 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. Нижний 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 Совещания 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 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 (32 таблицы). Общий объем составляет 287 страниц, включая 73 рисунка и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обсуждается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных данных, представлены результаты и положения, выносимые на защиту. Также во введении приведены сведения об апробации результатов работы и структуре диссертации.

Первая глава носит обзорный характер, в ней кратко изложены общие сведения о протонной проводимости, основных характеристиках водородных связей, а также об использовании метода структурного анализа с применением рентгеновского излучения, электронов и нейтронов для локализации атомов водорода. Использование взаимодополняющих методик структурной кристаллографии может способствовать успешному решению задач по установлению закономерных связей между атомным строением и физико-химическими свойствами кристаллов водородсодержащих соединений.

Особое внимание уделено анализу различных подходов к учету ангармонических параметров тепловых колебаний атомов при исследовании атомной структуры и фазовых переходов кристаллов. При проведении структурных исследований кристаллов, обладающих фазовыми переходами, наряду с определением позиционных параметров атомов не менее важным является определение параметров их тепловых колебаний и, в частности, выявление отклонений от гармонического приближения. Анализ изменений тепловых параметров атомов при разных температурах способствует установлению атомного (структурного) механизма фазового перехода, а также выявлению путей возможного перемещения ионов. Результаты исследований параметров

тепловых колебаний атомов в кристаллах с различными структурными типами наглядно демонстрируют, что дифракционные методы позволяют получать надежную информацию о тепловом движении атомов, включая ангармонические параметры. Характер ангармоничности может быть различным, но ее нарастание, как правило, ведет к изменению физических характеристик кристалла.

К настоящему времени семейство кристаллов-суперпротонов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) представлено соединениями $MHAO_4$, $M_3H(AO_4)_2$, $M_4H_2(AO_4)_3$, $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot yH_2O$, $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$ и твердыми растворами на их основе. Проведенный анализ литературных данных показал, что, несмотря на активные исследования свойств кристаллов-суперпротонов [2, 3], до сих пор остаются разногласия в интерпретации наблюдаемых аномальных изменений параметров, в вопросах о механизмах фазовых переходов, путях перемещения протонов в суперпротонных фазах. Во многом это связано с влиянием на температурное поведение кристаллов различных факторов, включая размеры образцов, методы их подготовки, условия проведения эксперимента (влажность, среда, скорость нагрева). Кроме того, нельзя отбрасывать и проблемы получения структурных данных для высокотемпературных фаз.

Исследования структуры кристаллов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ и ее изменений с температурой могли бы способствовать установлению структурной обусловленности изменений их физико-химических свойств и выявлению общих закономерностей в семействе кристаллов-суперпротонов.

Вторая глава посвящена прецизионным структурным исследованиям кристаллов $RbHSeO_4$ и NH_4HSeO_4 . В кристаллическом семействе $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ кристаллы $MHAO_4$ были первыми, привлечшими внимание своими свойствами – сегнетоэлектрическими (KH_2PO_4) и проводящими ($CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$). При наличии большого объема собранных данных о физических свойствах этих соединений информации о происходящих изменениях их структуры при повышении температуры намного меньше. В результате исследований, вызванных интересом к сегнетоэлектрическим свойствам и выяснению влияния химического состава на фазовые переходы, в кристаллах $RbHSeO_4$ и NH_4HSeO_4 был зарегистрирован сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода при температурах $T_c \approx 371$ и 250 К соответственно [4, 5]. Рентгеноструктурные исследования [6-9] показали сходство структуры этих кристаллов по расположению тяжелых атомов, но точность полученных структурных параметров была недостаточной для анализа изменений в расположении даже этих атомов и тем более для выводов о позициях атомов H и изменениях водородных связей. Поскольку

необходимо было определить водородные связи и локализовать атомы водорода с высокой точностью, для исследований был выбран нейтронографический метод (реактор ВВР-ц филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова, дифрактометр Синтекс $P\bar{1}$, $\lambda = 1.167 \text{ \AA}$, $\sin \theta/\lambda \leq 0.79 \text{ \AA}^{-1}$). Структура кристаллов RbHSeO_4 показана на рисунке 1. В парафазе в независимой области элементарной ячейки расположены две симметрично-неэквивалентные позиции Rb на оси 2 и в общем положении и две группы SeO_4 на оси 2 и в общем положении. Водородные связи связывают тетраэдры SeO_4 в цепочки параллельные оси b . Между цепочками расположены атомы Rb (в изоструктурных кристаллах NH_4HSeO_4 – группы NH_4). Полученные данные позволили подтвердить наличие двух типов водородных связей в структуре кристаллов RbHSeO_4 и NH_4HSeO_4 , а также детально проанализировать структурные изменения при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (парафаза с пр. гр. $B2$ – сегнетофаза с пр. гр. $P1$). В парафазе атом H1 занимает разупорядоченную позицию на водородной связи с двухминимумным потенциалом (рисунок 1б), и его локализация в одном из двух потенциальных минимумов (рисунок 1г) приводит к формированию структуры сегнетофазы с упорядоченными водородными связями, понижению симметрии и образованию доменов. Учет двойникования в образце RbHSeO_4 позволил повысить точность данных и получить физически значимые структурные параметры для сегнетофазы. На распределениях ядерной плотности отчетливо видны различия в локализации атомов H1 и H2 (рисунок 1в), занимающего упорядоченную позицию на водородных связях в парафазе и в сегнетофазе.

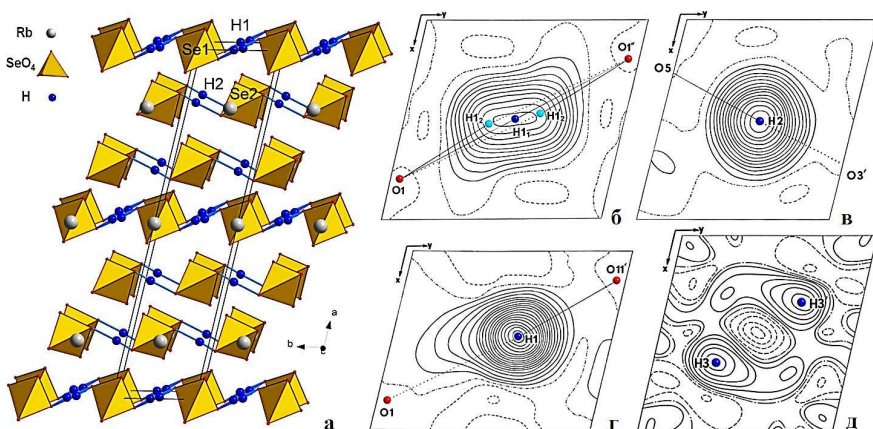


Рисунок 1. Структура кристалла RbHSeO_4 (а) и распределение ядерной плотности в парафазе при 383 К вблизи позиций H1 (б) и H2 (в) и в сегнетофазе при 293 К вблизи позиции H1 (г) (шаг изолиний $0.5 \text{ фм/\AA}^3$); ядерная плотность в кристалле NH_4HSeO_4 вблизи позиций H3 в парафазе при 293 К (д) (шаг изолиний $0.2 \text{ фм/\AA}^3$)

В результате исследования парафазы кристаллов NH_4HSeO_4 при 293 и 400 К определены позиции атомов Н также в группах NH_4 (рисунок 1д) и показано, что ориентационная подвижность аммонийных групп в этом соединении обусловлена их координационным окружением: вблизи каждого атома Н расположено несколько атомов О на расстояниях больше 1.97(2) Å, и отсутствуют фиксирующие ориентацию групп NH_4 сильные водородные связи.

В параэлектрической фазе кристаллов RbHSeO_4 и NH_4HSeO_4 для атома Н1 на водородной связи проведено уточнение двух моделей разупорядочения, двухпозиционной и однопозиционной с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов. Анализ геометрии тетраэдров 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 водородной связи, характеризуемой двухминимумным потенциалом. По результатам уточнения однопозиционной модели для атома Н1 построено распределение одночастичного потенциала и установлено изменение его характера: повышение температуры сопровождается тенденцией превращения водородной связи в центральную с одноминимумным потенциалом, что является предвестником перехода кристалла в суперионную фазу с высокой подвижностью протонов. Структурные исследования кристаллов RbHSeO_4 и NH_4HSeO_4 показали, что в сравнении со статической моделью, изначально привязанной к нескольким потенциальным минимумам, преимуществами динамической модели разупорядочения, наряду с адекватным отражением происходящих процессов в высокотемпературных фазах, являются возможность определения наиболее вероятных направлений смещений атомов при наличии корреляции между уточняемыми параметрами и возможность наблюдения за изменениями потенциальной кривой в зависимости от температуры.

Третья глава посвящена исследованиям закономерных связей структуры и свойств кристаллов $M_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$. Приведены результаты выполненных впервые для семейства кристаллов-суперпротоников $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ структурных исследований суперпротонного фазового перехода в соединении $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, а также результаты исследований кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{K}_3\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

По измерениям статической объемной проводимости σ_v , выполненным А.И. Барановым, в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ были обнаружены две аномалии при $T \approx 449$ К и ≈ 606 К. При повышении температуры от 449 до 606 К проводимость увеличивается от $5.5 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, достигая значения, характерные для суперионных проводников. Выше

606 К регистрируется увеличение проводимости до $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, но при этом наблюдается деградация образцов.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в сегнетоэластической и высокотемпературной суперпротонной фазе (дифрактометр Enraf Nonius CAD-4F, излучение MoK_α , $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$, $\sin \theta/\lambda \leq 0.90 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 473 \text{ K}$, $\sin \theta/\lambda \leq 0.79 \text{ \AA}^{-1}$). По полученным экспериментальным данным установлено, что фазовый переход в суперпротонную фазу при 449 К сопровождается повышением симметрии структуры кристаллов от моноклинной пространственной группы $C2/c$ до тригональной группы $R\bar{3}m$. Также проанализированы структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов. Структура кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ показана на рисунке 2.

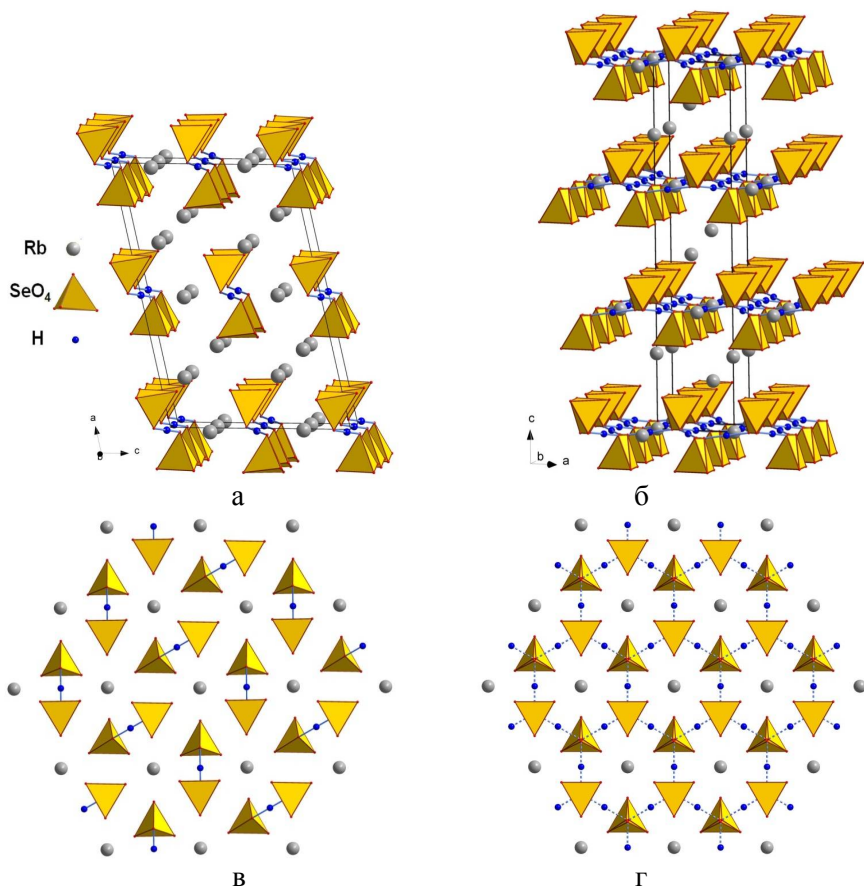


Рисунок 2. Кристаллы $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: структура низкотемпературной фазы (а) и высокотемпературной суперпротонной фазы (б) и система водородных связей в низкотемпературной фазе (в) и в суперпротонной фазе (г)

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований в высокотемпературной фазе обнаружено разупорядочение позиций атомов О, формирующих водородные связи между тетраэдрами SeO_4 . Для этих позиций проведено уточнение двух моделей разупорядочения: статического и динамического с учетом ангармонического приближения тепловых колебаний. Учитывая имеющуюся информацию об увеличенной подвижности атомов в высокотемпературных фазах соединений кристаллического семейства $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2}$ сделан вывод о динамическом разупорядочении позиций этих атомов кислорода. Следствием такого разупорядочения позиций атомов О является перестроение сетки водородных связей. Водородные связи, попарно соединяющие тетраэдры SeO_4 в низкотемпературной сегнетоэластической фазе (рисунок 2а,в), преобразуются в принципиально новую систему динамически разупорядоченных связей, в которой как положения центров связей, так и их ориентация динамически разупорядочены, или, другими словами, постоянно изменяются во времени (рисунок 2б,г).

В высокотемпературной фазе количество эквивалентных по симметрии кристаллографических (значит и энергетически эквивалентных) позиций атомов водорода больше числа атомов Н, приходящихся на элементарную ячейку - на один протон приходится три позиции с заселенностью $q_{\text{H}} = 1/3$. 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, 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.

Формирование динамически разупорядоченной системы водородных связей при суперпротонном фазовом переходе в дальнейшем 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, NH_4 и сульфатов NH_4 , Тl [10-14]. Невыясненными оставались достаточно длительное время причины изменений физических свойств изоструктурных кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, и констатировалось отсутствие высокотемпературной тригональной фазы как исключительное свойство этих представителей семейства $M_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ [15, 16]. По сравнению с другими изоструктурными кристаллами образцы $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ обладают аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы. Вследствие 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 проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре. Именно в таком режиме была обнаружена аномалия при $T \approx 463$ К.

Проведенные рентгеноструктурные исследования монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ в интервале температур от 293 до 473 К (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction, излучение MoK_α , $\lambda = 0.7106$ Å) показали при температуре ≈ 457 К наличие структурного фазового перехода, сопровождающегося повышением симметрии $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$, и изоструктурность кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SeO_4)_2$. В ходе проведения экспериментов было отмечено, что область существования тригональной фазы достаточно узкая (~ 15 град), и регистрируемая температура фазового перехода может отличаться на несколько градусов для разных образцов в зависимости от их размера и предварительной подготовки. Анализ межатомных расстояний в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ подтвердил вывод, сделанный для кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$, что при повышении температуры наибольшее увеличение расстояний наблюдается у водородных связей – $0.15\text{--}0.16$ Å, свидетельствуя об их ослаблении. Полученные структурные данные для кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ позволили показать связь наблюдаемых при повышении температуры аномалий физических свойств и структурных изменений и 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.

Исследования поликристаллических образцов $K_3H(SO_4)_2$, проведенные при температурах 298 - 468 К (дифрактометр Bruker D8 Advance, излучение CuK_α), и сопоставление экспериментальных профилей рентгенограмм с вычисленными по данным монокристаллов показали фазовую чистоту поликристаллического образца и стабильность низкотемпературной моноклинной фазы. Дифракционные отражения, соответствующие соединению $KHSO_4$, которое, как предполагалось по литературным данным, может образовываться в процессе твердофазных реакций в образцах $K_3H(SO_4)_2$, не были зарегистрированы. При температурах выше 458 К было установлено появление отражений, характерных для соединения K_2SO_4 (пр. гр. $Pm\bar{c}n$).

Методом растровой электронной микроскопии (микроскоп Quanta 3D (FEI, США) с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDXS (EDAX Inc., США)) проведены исследования образцов $K_3H(SO_4)_2$, нагретых до температуры выше суперпротонной фазы, выдержанных при этой температуре и затем охлажденных до

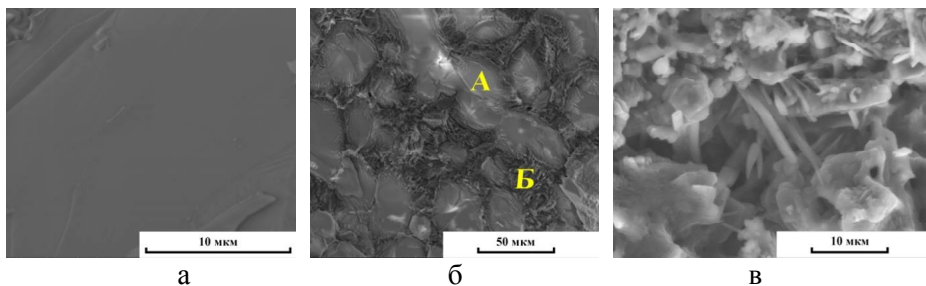


Рисунок 3. Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, трех образцов: исходного (а) и выдержанных при температуре выше 483 К в течении 1.5 часа (б) и 12 часов (в)

комнатной температуры (рисунок 3). Проведенный микроанализ показал в образцах, выдержанных при $T \approx 483$ К в течении 1.5 часа, наличие областей А и Б, соответствующих по составу соединениям K_2SO_4 и $K_2S_2O_7$, что согласуется с данными порошковой дифракции (рисунок 3б). В образцах, выдержанных при $T \approx 488$ К в течении 12 часов, установлены полная перестройка микроструктуры и наличие соединения $K_2S_2O_7$ (рисунок 3в). Выполненные исследования показали, что продолжение нагрева суперпротонной фазы приводит к запуску твердофазных реакций в образцах и формированию фаз K_2SO_4 и $K_2S_2O_7$:



Обнаруженная в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ замедленная кинетика формирования суперпротонной фазы привела к вопросу о возможности влияния замещения на процессы структурных перестроек. Для изучения этой проблемы в водно-солевой системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ были выращены кристаллы $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ из растворов с соотношениями $K : NH_4 \approx 9:1 \div 7:3$. При сходстве структуры кристаллы $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ обладают принципиально различной кинетикой. В кристаллах $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ наблюдается типичная для суперпротонных переходов кинетика ($T \geq 413$ К) без каких-либо особенностей [12, 17].

Исследования тепловых, диэлектрических и оптических свойств в интервалах до 500 К показали во всех образцах $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ изменение формирования высокотемпературной фазы в сравнении с $K_3H(SO_4)_2$ (рисунок 4). Несмотря на относительно близкие составы образцов, их различие коррелировало с особенностями перехода в высокотемпературную фазу: в образцах, имеющих более высокую концентрацию азота по данным исследования химического состава, наблюдалась более низкая температура фазового перехода, наибольшая скорость движения фазового фронта, без необходимости выдерживания при температуре нагрева, а также более высокая проводимость.

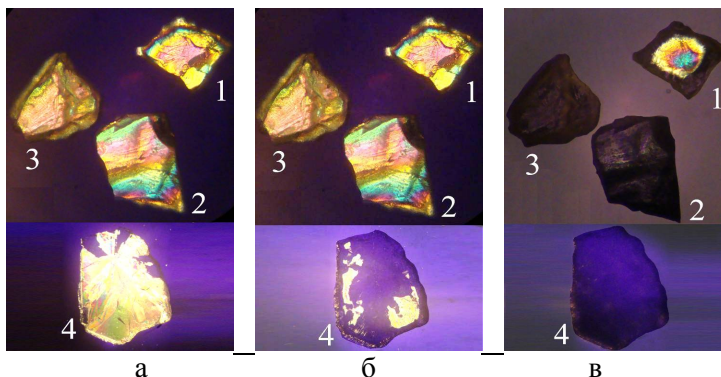


Рисунок 4. Микрофотографии монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ (1) и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученных из растворов с соотношениями $K : NH_4 \approx 9:1$ (2); $8:2$ (3); $7:3$ (4), в поляризованном свете при температурах 295 К (а), 454 К (б), 460 К (в)

Исследования кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ методом структурного анализа (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction, излучение MoK_{α} , $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$) показали их изоструктурность соединениям $K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SeO_4)_2$. При увеличении концентрации аммония в ростовых растворах в кристаллах $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ количество азота увеличивается, прежде всего, в позиции $K2/N2$, расположенной между слоями тетраэдров SO_4 . (рисунок 2б). Замещение в кристаллах калия на аммонийные группы большего размера, даже в небольших количествах, несколько %, приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями, одновременно ослаблению водородных связей между группами SO_4 в слоях, а также появлению дополнительных протонов, что значительно увеличивает скорость структурных перестроек при повышении температуры в сравнении с соединением $K_3H(SO_4)_2$ с аномально медленной кинетикой, приводящей к необходимости выдерживания образцов при нагревании для формирования суперпротонной фазы.

Полученные результаты исследований хорошо согласуются между собой, а также со структурными параметрами, полученными с использованием нейтронов на реакторе DHRUVA (Мумбай, Индия): сравнение в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ длины водородной связи $O \cdots H \cdots O'$, соединяющей тетраэдры AO_4 , и необходимой для ее разрыва энергии $E = 95.22, 45.81, 9.12 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$ показывает, что в кристаллах с замещением калия на аммоний связь $O \cdots H \cdots O'$ значительно слабее, и энергия для ее разрыва в два раза меньше, чем в $K_3H(SO_4)_2$, что соответствует наблюдаемой «нормальной» кинетике в кристаллах $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$.

Четвертая глава посвящена исследованиям закономерных связей структуры и свойств соединений $M_9H_7(AsO_4)_8 \cdot yH_2O$, первыми представителями которых стали кристаллы $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Структурные данные представляли интерес как для характеристики этих кристаллов, так и для выяснения общих закономерностей и различий в семействе суперпротоников. В результате изучения тепловых, диэлектрических свойств, исследований методом ЯМР в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ были установлены изменения при $T \approx 398$ К, включая повышение проводимости на несколько порядков, увеличение диффузии протонов и реориентационные колебания тетраэдров SO_4 [18].

Наблюдения поведения кристаллов в интервале температур от 293 до 450 К с использованием поляризационной микроскопии показали образование новой высокотемпературной фазы при 405 К (рисунок 5). Движение фазового фронта начиналось от границ образца в объем и сопровождалось выделением кристаллизационной воды.

Исследования кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ методом структурного анализа выполнены с использованием рентгеновского излучения (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction, излучение MoK_{α} , $\lambda = 0.7106$ Å) и синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция, станция BM01, дифрактометр Huber, $\lambda = 0.696$ Å). Для низкотемпературной фазы определена пр. гр. $P2_1/c$ и атомная структура, включая атомы Н. Анализ межатомных расстояний показал, что вблизи атома O33, входящего в молекулу H_2O , находятся пять атомов О из четырех тетраэдров SO_4 на расстоянии $2.627(2) - 3.100(2)$ Å. Возможные позиции двух атомов водорода, по параметрам соответствующих молекуле воды, находятся на связях между атомом O33 и атомами O5, O20, O29, т.е. эти два атома Н могут занимать любую из трех позиций, что обуславливает реориентационные движения молекулы H_2O , обнаруженные методами ЯМР. О разупорядочении молекулы H_2O свидетельствует и характер распределения электронной плотности (рисунок 6).

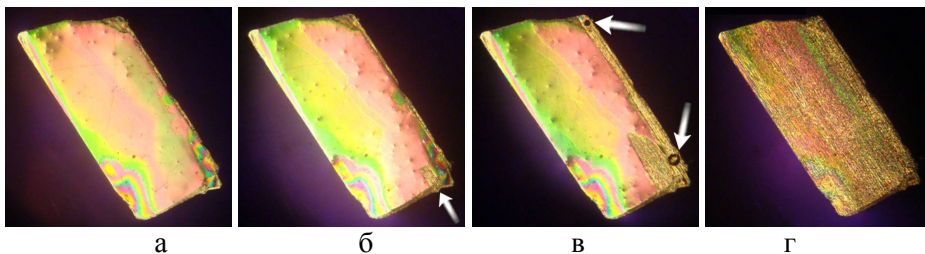


Рисунок 5. Микрофотографии монокристалла $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в поляризованной свете при температурах: 328 К (а) 405 К (б, в) и 413 К (г). Стрелки показывают образование новой фазы (б) и пузырьки выделяющейся кристаллизационной воды (в)

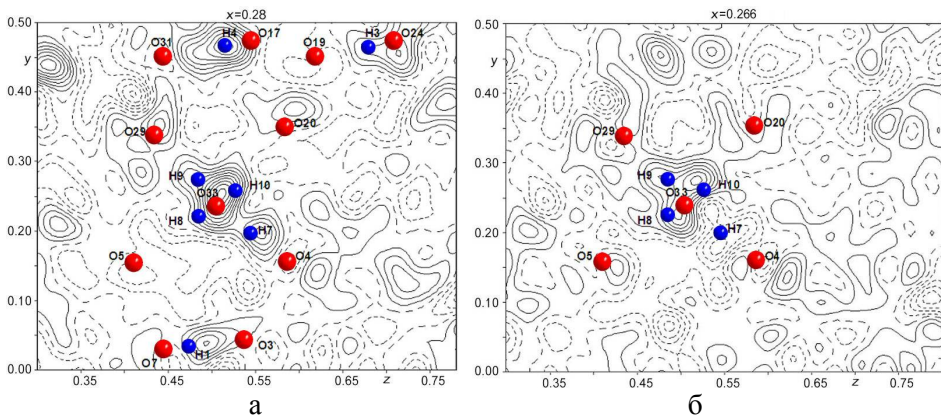
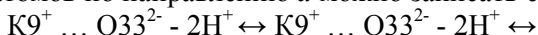


Рисунок 6. Распределение разностной электронной плотности в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, полученное после уточнения структурной модели без учета атомов Н (а); после уточнения структурной модели с учетом атомов Н (б). Показаны проекции положений атомов О и Н, расположенных вблизи данного сечения плотности (шаг изолиний 0.05 э/Å^3)

В независимой области элементарной ячейки кристалла $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ содержатся девять неэквивалентных по симметрии позиций атомов К и восемь тетраэдров SO_4 . В структуре имеются шесть водородных связей $O-H \cdots O$ длиной $2.518(2) - 2.714(2) \text{ Å}$, включая бифуркатную связь $O9-H5 \cdots O30 \cdots H6-O25$, водородная связь $O4 \cdots H7 \cdots O33$ длиной $2.627(2) \text{ Å}$ между молекулой воды и тетраэдром SO_4 , а также слабые водородные связи $2.816(2) - 3.100(2) \text{ Å}$ между молекулой воды и тремя тетраэдрами SO_4 , устанавливаемые в процессе колебаний молекулы H_2O . Вблизи каждого из атомов К расположены девять атомов О на расстоянии $2.653(2) - 3.488(2) \text{ Å}$. Средние расстояния К-О составляют $2.900 - 2.952 \text{ Å}$, и наибольшее расстояние К9-О - 2.979 Å . У атома К9 наблюдаются и увеличенные параметры тепловых колебаний - $0.039(1) \text{ Å}^2$ по сравнению с остальными атомами К - $0.026(1) - 0.029(1) \text{ Å}^2$, а также существенная анизотропия тепловых колебаний: среднеквадратичные смещения вдоль направлений a , b , c составляют ≈ 0.0592 , 0.0356 , 0.0219 Å^2 , т.е. имеют предпочтительную направленность вдоль оси a .

На расстоянии порядка $\frac{1}{2} a$ (выше или ниже) от каждого атома К расположены атомы S (рисунок 7а). Вблизи атома К9 по направлению a находятся молекулы H_2O . Молекула воды ориентирована таким образом, что ее атом кислорода входит в координационный полиэдр одного катиона К9, а протоны расположены в направлении другого катиона К9 (трансляционно эквивалентного), препятствуя сближению слоев. Расположение атомов по направлению a можно записать схематически:



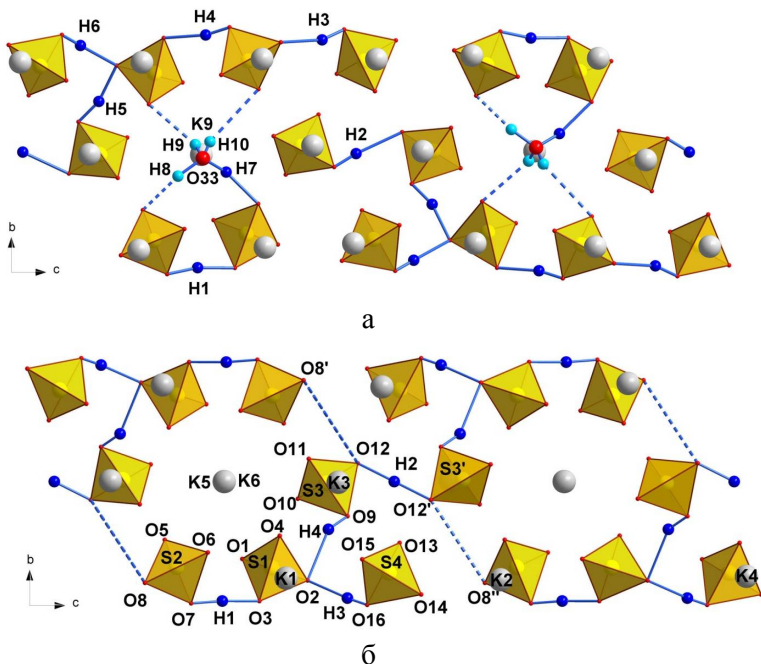


Рисунок 7. Система водородных связей в кристалле в низкотемпературной фазе (а) и в суперионной фазе (б)

Фактически в структуре $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ имеются каналы, по которым мог бы двигаться ион K, но при температуре эксперимента эти каналы перекрыты молекулами H_2O . Система водородных связей в $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ не является полностью двумерной, а молекулы H_2O дополнительно «стягивают» эту систему слабыми водородными связями.

Для получения точных данных об изменениях в структуре кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при повышении температуры были проведены исследования с использованием синхротронного излучения, учитывая специфику происходящих в кристаллах процессов, в том числе диффузию кристаллизационной воды в образцах. На рисунке 8 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 с пр. гр. $P2_1/c$ в ромбическую с пр. гр. $Pcan$ при температуре 405 К в соответствии с оптическими наблюдениями. На рисунке 8 видно происходящее перед этой структурной перестройкой резкое уменьшение объема элементарной ячейки. Высокотемпературная фаза является достаточно стабильной до ~445 К.

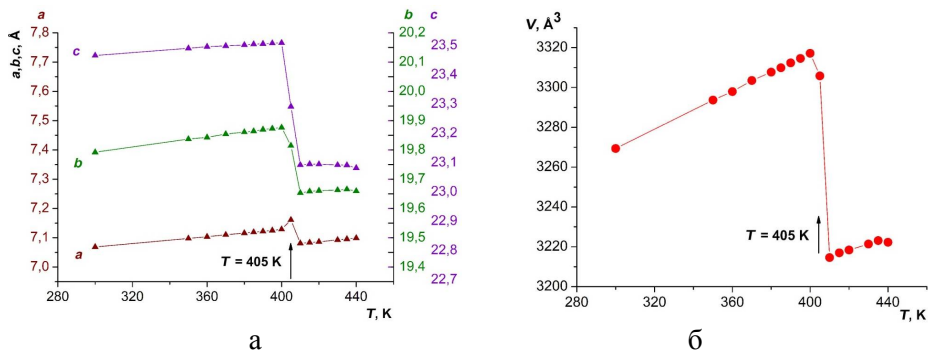


Рисунок 8. Кристалл $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$: температурные зависимости параметров a , b , c (а) и объема V (б) элементарной ячейки

Как и предполагалось по структурным данным низкотемпературной фазы, при повышении температуры связывающие кристаллизационную воду слабые водородные связи разрываются, и вода диффундирует из кристалла. В результате в высокотемпературной фазе освобождается позиция, которую занимают атомы К – образуется ряд из позиций K5 и K6 с неполной заселенностью и сильной анизотропией тепловых колебаний атомов, преимущественно направленных вдоль оси a (рисунок 9):

$K5 \dots K6 \dots K5' \dots K6' \dots$

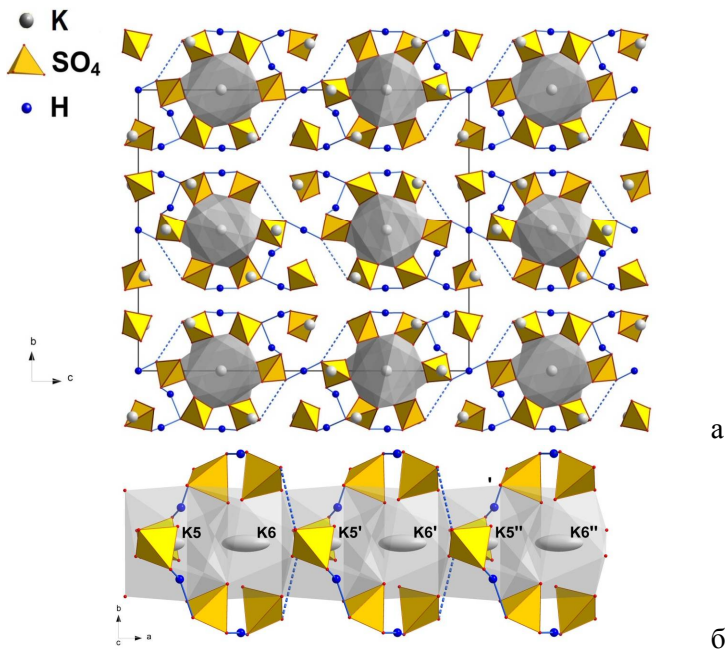


Рисунок 9. Атомная структура кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8$ (а) и координационное окружение атомов K5 и K6 (показаны как эллипсоиды) (б) в суперионной фазе

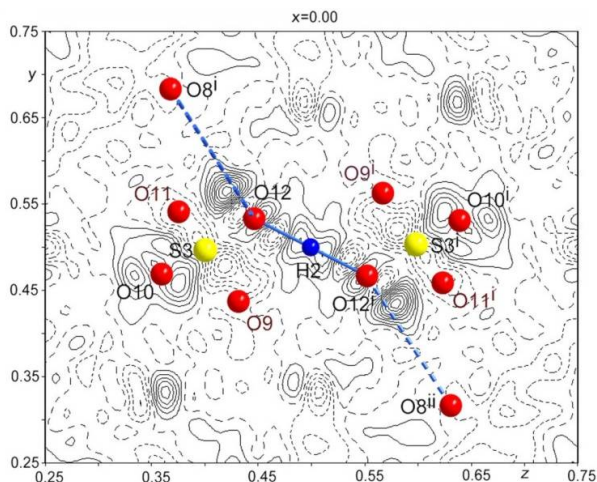


Рисунок 10. Распределение разностной электронной плотности, вычисленное для структурной модели, не включающей атом H2 (шаг изолиний 0.05 э/Å^3). Показаны также проекции позиций S3 и O, расположенных вблизи сечения

Полученные значения заселенности позиций атомов калия составили: $q_{K1} = 0.960(9)$, $q_{K2} = 0.977(9)$, $q_{K3} = 0.986(9)$, $q_{K4} = 0.969(9)$, $q_{K5} = 0.78(4)$, $q_{K6} = 0.59(4)$, т.е. позиции K1, K2, K3 и K4 имеют дефицит 0.87(7) атома, а K5 – 0.9(2). 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.

Вычисленные распределения разностной электронной плотности, а также уточненные параметры структуры с учетом ангармонического приближения тепловых колебаний атомов кислорода, свидетельствуют о разупорядочении позиций атомов O и реориентационных колебаниях тетраэдров SO_4 . Пики электронной плотности наблюдались также вблизи атома O12 по линии $\text{O8}' \cdots \text{O12} - \text{H2} - \text{O12}' \cdots \text{O8}''$ (рисунок 10). Полученные структурные данные показали, что атом O12, участвующий в водородной связи $\text{O12-H2-O12}'$, занимает динамически разупорядоченную позицию и может приближаться к атому $\text{O8}'$ (первоначально удаленному на расстояние $3.453(3) \text{ Å}$), формируя водородную связь $\text{O12} \cdots \text{H} \cdots \text{O8}'$ в процессе тепловых колебаний. Таким образом, появляется возможность образования дополнительных водородных связей и дополнительных позиций для атомов H в высокотемпературной фазе.

Проведенные исследования по экспериментальным данным с использованием рентгеновского и синхротронного излучения показали, что при повышении температуры основные изменения в кристаллах $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ связаны с диффузией кристаллизационной воды. При нагреве образцов 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 в высокотемпературной фазе $K_9H_7(SO_4)_8$. В отсутствие молекул H_2O изменяется система водородных связей между тетраэдрами SO_4 , ранее с ними связанными. В структуре регистрируется динамическое разупорядочение атомов O, свидетельствующее о реориентационных движениях тетраэдров SO_4 , сопровождающееся появлением новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов H - формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно вдоль направления a образуются каналы с позициями K с неполной заселенностью и существенной анизотропией тепловых колебаний атомов. Формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов H и каналов для возможного движения атомов K обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах. При этом 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. При охлаждении кристаллов 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 11).

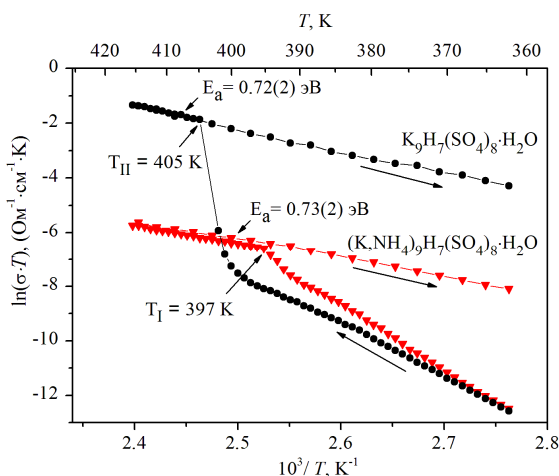


Рисунок 11. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

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. Как показали рентгеноструктурные исследования, кристаллы, выращенные из растворов с соотношениями $K : NH_4 \approx 6:4 \div 4:6$, отличаются по структурному типу от исходных соединений и имеют химическую формулу $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, что предоставило возможность сравнить их структуру и свойства с кристаллами $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. В результате исследований обнаружено, что появление дополнительных водородных связей групп NH_4 , препятствующих перемещениям ионов K^+ в канале и реориентационным движениям тетраэдров SO_4 при формировании динамической сетки водородных связей, несмотря на появление в структуре дополнительных протонов, приводит к уменьшению проводимости на два порядка. Одновременно это свидетельствует о вкладе ионов K^+ и участии двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов. Полученные данные показали, что структурные механизмы, обуславливающие высокую проводимость в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, отличаются от обнаруженных в других кристаллах-суперпротониках.

Пятая глава посвящена исследованиям структуры и фазовых переходов в кристаллах смешанных сульфатов-фосфатов цезия, выращенных при проведенном впервые систематическом исследовании водно-солевой системы $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$. Наряду с исследованиями физико-химических свойств известных кристаллов, ведется активный поиск новых суперпротонных материалов в системах с частичным замещением атомов. В ряде работ 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. Одной из перспективных групп кристаллического семейства $M_mH_n(AsO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных исследований, являются кристаллы системы $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$. В результате проведенных исследований были синтезированы смешанные сульфаты-фосфаты цезия, химическая формула которых по данным структурных исследований $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$.

Для исследования свойств были выращены крупные оптически прозрачные монокристаллы. В кристаллах $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ переход в состояние с высокой проводимостью зарегистрирован методом импедансной спектроскопии при

$T \approx 411$ и 409 К (рисунок 12а). 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 $T \approx 390$ К, и при охлаждении фаза сохраняется достаточно долго без существенного снижения проводимости (рисунок 12б). Наблюдения в поляризованном свете (в режиме стабилизации температуры) подтвердили температуры перехода монокристаллов в оптически изотропные фазы (рисунки 13, 14).

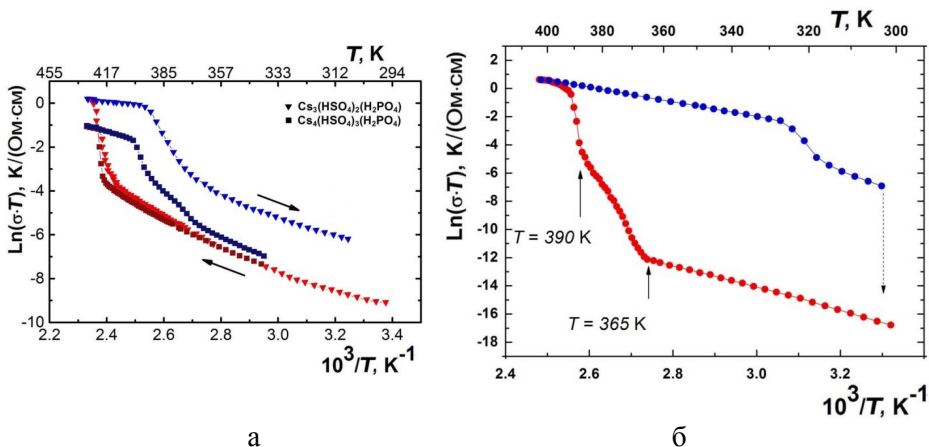


Рисунок 12. Проводимость монокристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (а) и $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ (б) (измерения на частоте 1 МГц со скоростью нагрева 0.5 К/мин (а), 0.1 К/мин (б))

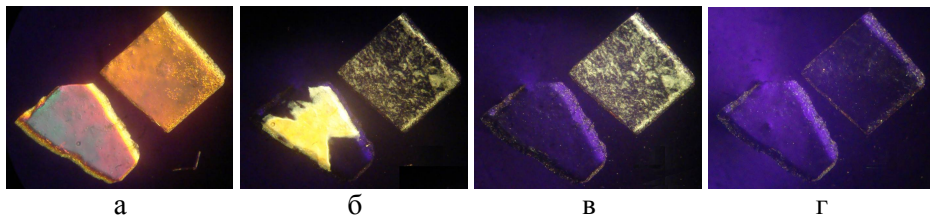


Рисунок 13. Микрофотографии монокристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (слева) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (справа) при 329 К (а); 411 К (б); 424 К (в); 448 К (г)

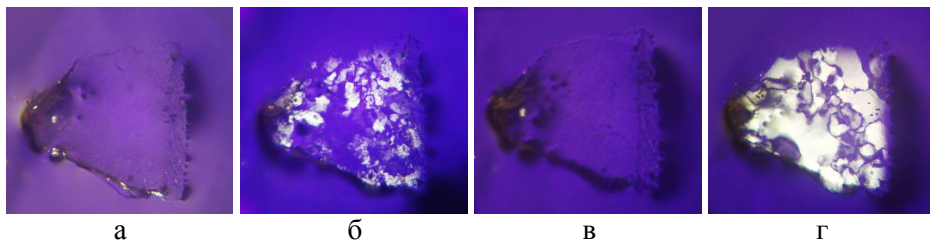


Рисунок 14. Микрофотографии монокристаллов $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ при температурах 300 К (а), 389 К (б), 394 К (в) и после охлаждения при 306 К (г)

В результате рентгеноструктурных исследований монокристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (дифрактометр Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction, излучение MoK_α , $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$; дифрактометр CAD-4F фирмы Enraf-Nonius, излучение MoK_α , $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$) определена и уточнена их структура, включая позиции атомов водорода. Оба кристалла имеют пр. гр. $C2/c$, близкие параметры элементарной ячейки, а также три типа водородных связей: соединяющие тетраэдры PO_4 , между тетраэдрами SO_4 и PO_4 и слабые связи между тетраэдрами SO_4 с разупорядоченной позицией H3 с заселенностью $q = 1/2$ (рисунок 15). 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 PO_4 на SO_4 и соответствующем уменьшении числа атомов H на один.

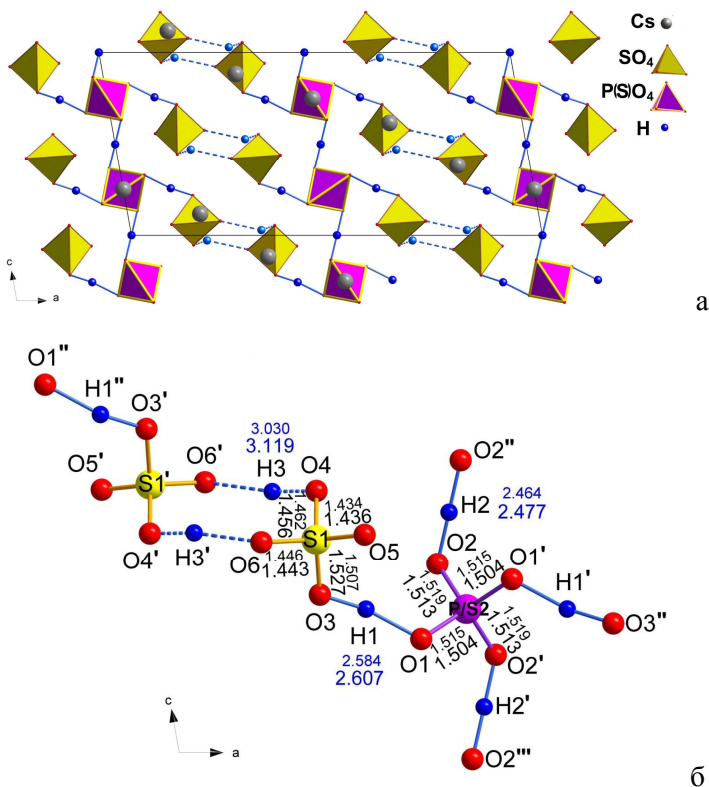


Рисунок 15. Кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$: атомная структура (а) и основной структурный мотив (б) (указаны межатомные расстояния в тетраэдрах SO_4 и PO_4 и длина водородных связей (Å); расстояния в кристалле $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ указаны более крупным шрифтом)

Исследования порошковых образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ с использованием синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция, станция BM01, дифрактометр Huber, $\lambda = 0.699 \text{ \AA}$, Oxford Cryostream700+) показали, что при повышении температуры в обоих соединениях происходит переход из моноклинной фазы в мультифазное состояние, состоящее из тетрагональной и кубической фаз, изоструктурных тетрагональной фазе CsHSO_4 и кубической фазе CsH_2PO_4 . В образцах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ доля кубической фазы больше, чем в $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, что коррелирует с большим количеством в них групп PO_4 .

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. $P2_1/n$) [19] 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. $C2/c$) [20]. Можно предположить, что это модификации, не обнаруженные при построении диаграмм состояний в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, или, учитывая полученные для структурных моделей R -факторы ~ 0.09 , симметрия и структура кристаллов были определены не точно.

По дифракционным данным с использованием синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция, станция BM01, дифрактометр Huber, $\lambda = 0.696 \text{ \AA}$) 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 пр. гр. $\bar{I}43d$ (рисунок 16). 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 SO_4 , тетраэдр PO_4 и один атом H. В тетраэдре SO_4 все четыре атома кислорода занимают симметрично-эквивалентные позиции и являются акцепторами водородных связей $\text{O2-H1}\cdots\text{O1}$. Тетраэдр PO_4 формируют три симметрично-эквивалентные позиции O2 и позиция O3, и все три атома O2 являются донорами водородных связей $\text{O2-H1}\cdots\text{O1}$. 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 кристаллов-суперпротоников и близка по параметрам к соединениям H_2SO_4 и H_3PO_4 .

При повышении температуры 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 - высокотемпературная кубическая фаза с параметром $a \sim 5.00 \text{ \AA}$. Близкие параметры суперпротонных фаз кристаллов $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ и CsH_2PO_4 позволяют предположить сходство основного мотива их структуры.

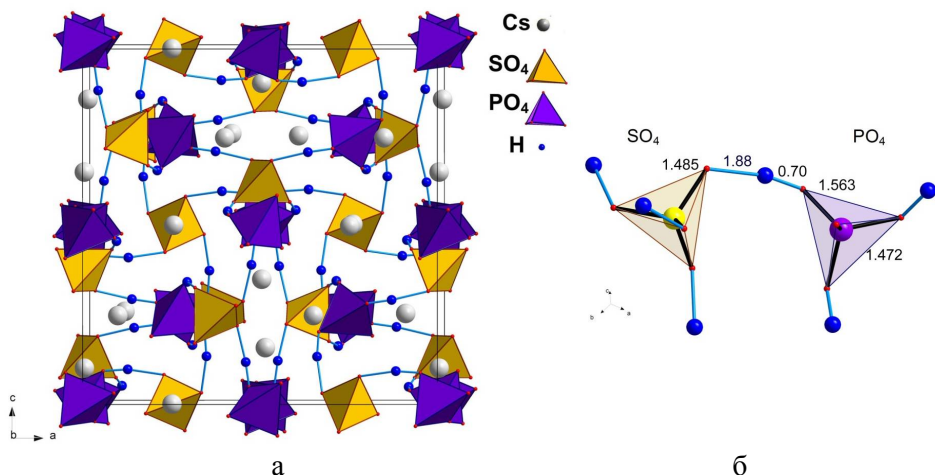


Рисунок 16. Кристалл $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$: структура (а) и водородные связи (указаны расстояния в Å) (б)

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 $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4$). 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 таких связей, при фазовых переходах или замещении атомов обуславливают изменения физических свойств, в том числе и 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 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ суперпротонный фазовый переход сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов О, 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 $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ калия на аммонийные группы даже в небольшом количестве (~1-3%) приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями тетраэдров SO_4 и одновременно ослаблению водородных связей в слоях между тетраэдрами 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 отсутствии молекул H_2O изменяется система водородных связей между тетраэдрами SO_4 , ранее с ними связанными. В структуре регистрируется разупорядочение атомов кислорода тетраэдров SO_4 , сопровождающееся появлением новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов Н, и одновременно образуются каналы с позициями К с неполной заселенностью. Формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов Н и каналов для возможного движения ионов K^+ обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах. Образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами 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 NH_4 , блокирующих каналы с ионами K^+ , и уменьшению проводимости на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов 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 PO_4 на SO_4 и соответствующем уменьшении числа атомов Н на единицу, 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 H_2SO_4 и H_3PO_4 , что обуславливает высокую проводимость этих кристаллов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 // Письма в ЖЭТФ. - 1982. - Т. 36, №11. - С. 381-384.
2. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость // Кристаллография. - 2003. - Т. 48. - №6. - С. 1081-1107.
3. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
4. 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.
5. 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.
6. Waskowska A., Olejnik S., Lukaszewicz K., Glowiak I. Rubidium hydrogenselenate. // Acta Cryst. B. - 1978. - V. 34. - № 11. - P. 3344-3346.
7. Waskowska A., Olejnik S., Lukaszewicz K., Czapla Z. Rubidium hydrogen selenate (RbHSeO_4) - paraelectric phase. // Cryst. Struct. Comm. - 1980. - V. 9. - P. 663-669.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
 12. 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.
 13. Matsuo Y., Kawachi S., Shimizu Y., Ikehata S. Tritallium hydrogen bis(sulfate), $\text{Ti}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, in the super-ionic phase by X-ray powder diffraction. // *Acta Cryst. C*. - 2002. - V. 58. - P. i92-i94.
 14. Shikanai F., Kiyanagi R., Yonemura M., Sulistyanintyas 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.
 15. Chisolm C.R.I., Haile S.M. High-temperature phase transitions in $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. // *Solid State Ionics*. - 2001. - V. 145. - P. 179-184.
 16. Swain D., Guru Row T.N. Analysis of phase transition pathways in $X_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($X = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$): variable temperature single-crystal X-ray diffraction studies. // *Inorganic Chemistry*. - 2007. - V. 46. - No 11. - P. 4411-4421.
 17. 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.
 18. 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.
 19. 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.
 20. 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 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 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 NH_4HSeO_4 при $T = 293 \text{ K}$ и 400 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 RbHSeO_4 and NH_4HSeO_4 single crystals. // Ferroelectrics. - 1990. - V. 107. - P. 281-286.
- A10. Makarova I.P. Thermal vibrations of atoms and phase transition in RbHSeO_4 and NH_4HSeO_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., Долбинина 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., Долбинина В.В. Исследование структурных изменений в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ с температурой. // Физика твердого тела. - 2009. - Т. 51(7). – С. 1353-1356.
- A14. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Долбинина В.В., Верин И.А. Получение и исследование новых кристаллов в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. // 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., Долбинина 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. 548-558.
- A17. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В., Долбинина 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., Долбинина 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., Долбинина 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. $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ 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. Суперпротоны – 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. Суперпротоны – 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., Ксенофонов 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. 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., Долбинина В.В., Михайкин А.С. Структура монокристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. // 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 $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ and $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ single crystals. // Acta Cryst.B.-2016.-V.72.-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 $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ and $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. // 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 $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - H_2O$ system. // Ferroelectrics. — 2016. — V. 500. — P. 54-66.

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