

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.9

Посвящается памяти Н.В. Белова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
 $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ © 2011 г. И. П. Макарова, Т. С. Черная, В. В. Гребенев, В. В. Долбинина,  
И. А. Верин, А. А. Симонов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: secr@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

Проведены исследования особенностей проводимости монокристаллических образцов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в области температур суперпротонного фазового перехода. Определена и уточнена структура кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  с учетом атомов водорода методом рентгеноструктурного анализа при температуре 295 К: моноклинная симметрия, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 7.059(1)$ ,  $b = 19.773(1)$ ,  $c = 23.449(1)$  Å,  $\beta = 95.33(1)^\circ$ ,  $R_1/wR_2 = 2.71/1.71$ . Полученные структурные данные позволяют сделать вывод, что появление высокой проводимости в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при повышении температуры связано как с диффузией кристаллизационной воды и движением ионов К, так и с перестройкой системы водородных связей и движением протонов. Стабилизация высокотемпературной суперпротонной фазы и переохлаждение ее до низких температур обусловлены наличием каналов для движения ионов К и медленной обратной диффузией воды в кристалл.

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в настоящее время являются единственным известным представителем семейства  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot xH_2O$ . Впервые они были получены группой “Водораствор” ИК РАН, а затем исследованы в ИК РАН с точки зрения выявления возможных фазовых переходов [1]. Они принадлежат к довольно большому семейству, общую формулу которого можно записать  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $X = S, Se, P$ ) [2].

Интерес к данным соединениям на протяжении уже нескольких десятилетий связан с решением фундаментальной проблемы современной физики конденсированных состояний — структурными фазовыми переходами и стабилизацией фаз с высокой протонной проводимостью с целью создания новых функциональных материалов. Исследования процессов протонного транспорта имеют, несомненно, и фундаментальный научный интерес — для установления структурной обусловленности аномалий физических свойств, выявления влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов. Изучение процессов протонного транспорта в ИК РАН началось в 1980-х гг. на модельных объектах, и затем впервые была обнаружена аномально высокая протонная проводимость кристаллов  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$  [3]. По аналогии с супериони-

ками подобные кристаллы были названы суперпротониками.

В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы водорода, образующие водородные связи, полностью занимают кристаллографические позиции в структуре и образуют упорядоченную сетку водородных связей. Одномерные, двумерные или трехмерные системы водородных связей объединяют структурные единицы соответственно в цепочки, слои или трехмерные структуры. “Суперпротонные” кристаллы составляют особый класс, в котором в отличие от других водородсодержащих соединений происходят изменения при фазовых переходах в системе водородных связей приводящие к радикальному изменению их физических и физико-химических свойств. В частности, протонная проводимость в суперпротонных фазах этих кристаллов почти не отличается от проводимости расплавов этих солей и находится в пределах  $10^{-3}–10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при относительно невысоких температурах, а коэффициент диффузии протонов составляет  $D_p \approx 10^{-7}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. Подобные кристаллы являются уникальными в классе протонных проводников, так как суперпротонная проводимость является не следствием введения легирующих добавок, а связана со структурными особенностями данных соединений.

Полученные структурные данные для кристаллов семейства  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$  позволяют сде-

лать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств. В этих кристаллах наблюдаются низкотемпературные сегнето- или антисегнетоэлектрические фазовые переходы, приводящие к упорядочению протонов в двухминимумном потенциале водородной связи, выявляются высокотемпературные фазовые переходы, связанные с возможностью перестройки системы водородных связей.

Появление аномально высокой суперпротонной проводимости в кристаллах  $M_3H(XO_4)_2$  связано с формированием качественно новой системы водородных связей, что впервые было обнаружено при исследовании структурной обусловленности фазовых переходов в кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [4, 5] и подтверждено для фазовых переходов в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  [6]. С повышением температуры при фазовом переходе в этих соединениях происходит формирование динамически разупорядоченной сетки водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация разупорядочены. На один протон приходится три кристаллографически эквивалентные позиции. Образовавшаяся сетка водородных связей позволяет протонам двигаться по вакантным позициям, что и приводит к высоким коэффициентам диффузии водорода и суперпротонной проводимости.

Исследования кристаллов вышеуказанного семейства при повышенных температурах показали, что в них наблюдаются также сложные физико-химические процессы, обусловленные диффузией [7, 8], что может проявляться в виде аномалий физических свойств, подобных аномалиям при фазовом переходе. С учетом этих особенностей исследовались фазовые переходы с аномально медленной кинетикой в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  и возникновение в них многофазных состояний с высокой протонной проводимостью [6, 8]. Аномалии физических свойств могут быть связаны также с диффузией кристаллизационной воды и возможностью стабилизации состояний с высокой проводимостью, на что было указано при исследовании кристаллов  $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot xH_2O$  [9] и  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [10]. Исследования диффузионных процессов в данном семействе являются достаточно актуальными, так как эти процессы могут существенно влиять на температурное поведение характеристик кристаллов.

Несмотря на достигнутые успехи в исследовании кристаллов данного семейства, до сих пор существуют значительные разногласия в интерпретации свойств суперпротонных фаз, что связано и с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, и с отсутствием информации о кристаллической структуре высокотемпературных фаз многих соединений. Следует отметить, что

практический интерес к данным соединениям требует также решения вопроса о стабильности суперпротонных фаз в течение длительного времени.

Выявление структурной обусловленности фазовых переходов в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  представляет несомненный интерес как для характеристики данного соединения, так и с точки зрения выяснения общих закономерностей и различий в семействе кристаллов  $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ .

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  выращены с использованием методики кристаллизации медленным снижением температуры насыщенного раствора и методики отбора конденсата [6] и представляли собой бесцветные иглы.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  были проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD- детектором при 295 К. В табл. 1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Для проведения рентгеновского эксперимента использовался монокристаллический образец сферической формы диаметром 0.36 мм.

Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом кинематического, поляризационного факторов и поглощения рентгеновского излучения в образце. Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пространственную группу  $P2_1/c$ . Вычисления выполнялись по кристаллографическому комплексу программ JANA 2000 и JANA 2006 [11]. Уточнение структурных параметров кристаллов проводилось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. При введении поправок на вторичную экстинкцию использовался формализм Беккера–Коппенса [12].

Для уточнения модели структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в качестве исходных данных основного мотива были взяты координаты базисных атомов из [13], хотя полученный этими авторами фактор расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд ( $R$ -фактор) составлял более 6%. Дополнительно предпринятые попытки с использованием метода charge flipping привели к аналогичному основному мотиву атомной структуры.

Уточнение параметров неводородных базисных атомов структуры привело к фактору расходимости экспериментальных и вычисленных

**Таблица 1.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

$T$ , К	295
Размер образца, мм	Сфера $d = 0.36$
Пр. гр., $Z$	$P2_1/c$ , 4
$a$ , Å	7.059(1)
$b$ , Å	19.773(1)
$c$ , Å	23.449(1)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	95.33(1)
$\gamma$ , град	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3258.95
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.283
Излучение; $\lambda$ , Å	$MoK_\alpha$ , $\lambda = 0.7106$
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	1.31
Дифрактометр	Xcalibur S
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения; $T_{min}$ , $T_{max}$	0.616/0.622
$\theta_{max}$ , град	31.78
Пределы $h, k, l$	$-4 < h < 9, -29 < k < 29,$ $-34 < l < 34$
Число отражений: измененных/независимых с $I > 3\sigma(I)$ , $R_{int}$	67 112/7256, 0.0171
Метод уточнения	МНК по $F$
Весовая схема	$w = 1/\sigma^2(F)$
Число уточняемых параметров	492
Учет экстинкции, коэффициент (изотропная, тип1)	0.0281(4)
$R1/wR2$	2.71/1.71
$S$	2.03
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , э/Å <sup>3</sup>	0.26/-0.28
Программы	JANA 2000, JANA 2006 [11]

структурных амплитуд  $R_1/wR_2 = 3.23/2.54$ . С использованием полученных параметров неводородных атомов по отражениям с  $\sin\theta/\lambda \leq 0.5$  были вычислены распределения разностной электронной плотности (рис. 1), на которых достаточно четко были видны пики, соответствующие шести атомам Н. Дополнительным фактом о локализации этих атомов Н было удлинение связей S—O, обычно наблюдаемое для атомов О, участвующих в водородных связях. По распределению электронной плотности и увеличенным параметрам тепловых колебаний можно предположить разупорядочение атома Н7 на водородной связи между атомами О4 и О33 (колебания в двухми-

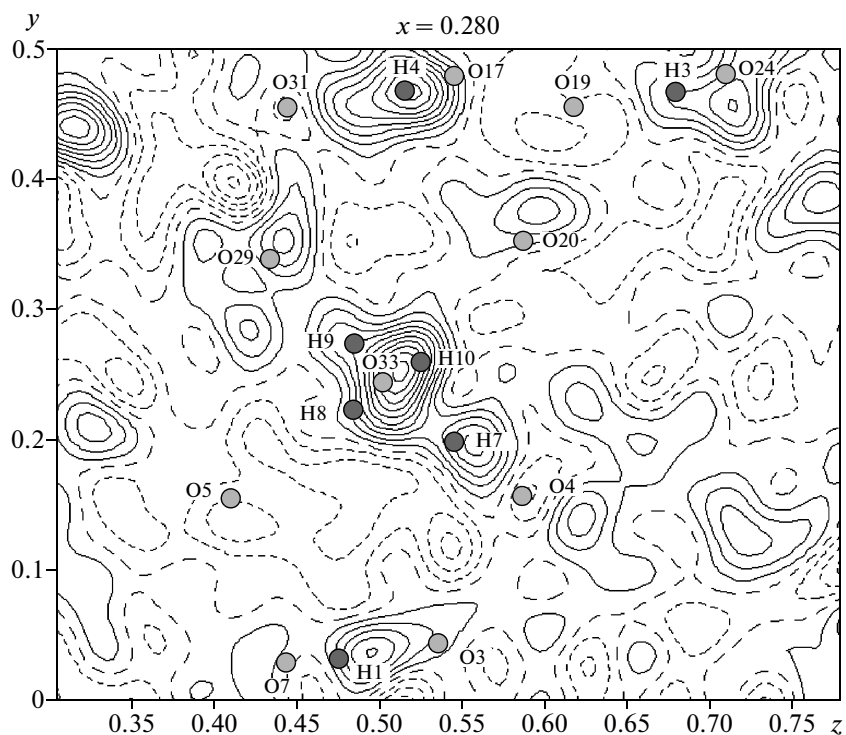
нимумном потенциале). В этом случае уточнение параметров атома Н7 можно провести с использованием однопозиционной модели с ангармоническими параметрами тепловых колебаний или с использованием двухпозиционной модели. Как показывают предыдущие прецизионные структурные исследования [14], в подобном случае при уточнении структурной модели небольшие смещения атома Н компенсируются увеличением тепловых параметров, не влияя на параметры остальных атомов. Поэтому позиция атома Н7 была установлена по центру связи О4—О33. Подключение вышеуказанных семи атомов Н в уточнение снизило  $R$ -факторы до значений  $R_1/wR_2 = 2.95/2.14$ .

Более сложная картина наблюдалась вблизи атома О33, входящего в молекулу  $H_2O$  (рис. 2). Анализ межатомных расстояний показал, что вблизи этого атома находятся пять атомов О из четырех разных тетраэдров  $SO_4$  на расстоянии 2.627(2)—3.100(2) Å, включая водородную связь О4—Н7—О33. Возможные позиции двух атомов Н, по геометрическим характеристикам соответствующих молекуле воды, находятся на связях между атомом О33 и атомами О5, О20, О29, т.е. два атома водорода могут занимать любую из трех позиций. Характер распределения электронной плотности свидетельствует о динамическом разупорядочении молекулы  $H_2O$ . Подключение атомов Н в уточнение (3 позиции с заселенностью 2/3) снизило  $R$ -факторы до значений  $R_1/wR_2 = 2.71/1.71$ .

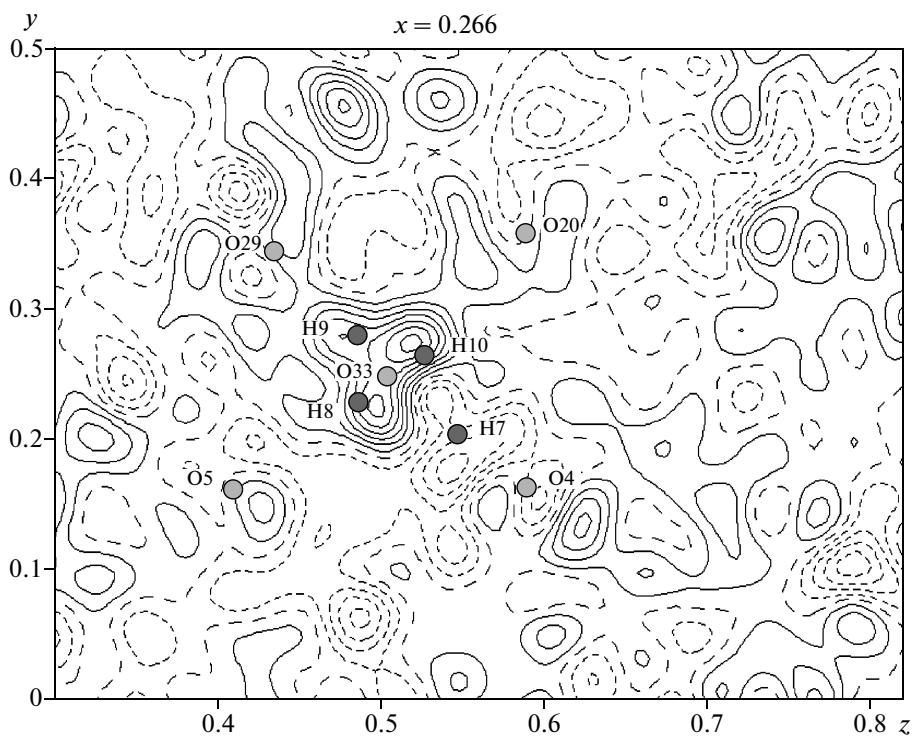
Уточненные позиционные и эффективные изотропные параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  приведены в табл. 2. В табл. 3 даны основные межатомные расстояния полученной структурной модели. В табл. 4 указаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи О—Н...О в структуре  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Проводимость монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  была измерена методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 42 Гц—1 МГц в температурном интервале 290—450 К (LCR meter Hioki 3532-50). В настоящей работе приведены только температурные зависимости на частоте 1 МГц, а подробный анализ температурных зависимостей импеданса и расчета параметров проводимости будет приведен в отдельной работе. Серебряная паста типа “Degussa” была использована в качестве электродов. Следует сделать пояснения относительно обозначений направлений [001] и [100]. Так как в исследованиях проводимости не было возможности ориентировать кри-



**Рис. 1.** Распределение разностной электронной плотности в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , полученное после уточнения структурной модели без учета атомов Н. Для вычислений использованы отражения с  $\sin\theta/\lambda \leq 0.5$ . Изолинии проведены через  $0.05 \text{ \AA}^{-3}$ . Показаны проекции положений атомов О и Н, расположенных вблизи данного сечения плотности.



**Рис. 2.** Распределение разностной электронной плотности в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , полученное после уточнения структурной модели с учетом атомов Н, за исключением атомов водорода  $H_2O$ . Для вычислений использованы отражения с  $\sin\theta/\lambda \leq 0.5$ . Изолинии проведены через  $0.05 \text{ \AA}^{-3}$ . Показаны проекции положений атомов О и Н, расположенных вблизи данного сечения плотности.

**Таблица 2.** Координаты ( $x/a, y/b, z/c$ ), позиция, заселенность позиции ( $q$ ), эффективные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U, \text{Å}^2$ ) базисных атомов структуры  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 295 К

Атомы	Позиция	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
K1	4e	1	0.97550(6)	0.08326(2)	0.59689(2)	0.028(1)
K2	4e	1	0.54173(6)	0.07777(2)	0.40728(2)	0.027(1)
K3	4e	1	0.19644(6)	0.24700(2)	0.33348(2)	0.026(1)
K4	4e	1	0.30921(6)	0.23699(2)	0.16812(2)	0.029(1)
K5	4e	1	0.36488(6)	0.58364(2)	0.40776(2)	0.029(1)
K6	4e	1	0.88126(6)	0.41605(2)	0.76400(2)	0.026(1)
K7	4e	1	0.63533(6)	0.40993(2)	0.22968(2)	0.028(1)
K8	4e	1	0.92065(6)	0.40980(2)	0.41223(2)	0.026(1)
K9	4e	1	0.77038(6)	0.24715(2)	0.50137(2)	0.039(1)
S1	4e	1	0.46003(7)	0.10637(2)	0.56852(2)	0.024(1)
S2	4e	1	0.04364(7)	0.09410(2)	0.42918(2)	0.023(1)
S3	4e	1	0.71552(7)	0.24637(2)	0.34893(2)	0.018(1)
S4	4e	1	0.81354(7)	0.23866(2)	0.15090(2)	0.020(1)
S5	4e	1	0.88188(7)	0.58726(2)	0.42855(2)	0.020(1)
S6	4e	1	0.39067(7)	0.41263(2)	0.74574(2)	0.020(1)
S7	4e	1	0.12948(7)	0.40279(2)	0.25894(2)	0.020(1)
S8	4e	1	0.41991(7)	0.39039(2)	0.43047(2)	0.018(1)
O1	4e	1	0.5500(2)	0.3689(1)	0.0199(1)	0.044(1)
O2	4e	1	0.5886(2)	0.4118(1)	0.1161(1)	0.045(1)
O3	4e	1	0.3375(2)	0.4531(1)	0.0517(1)	0.033(1)
O4	4e	1	0.3268(2)	0.3400(1)	0.0868(1)	0.040(1)
O5	4e	1	0.8288(2)	0.6480(1)	0.0865(1)	0.040(1)
O6	4e	1	0.0618(2)	0.6149(1)	0.0244(1)	0.038(1)
O7	4e	1	0.8269(2)	0.5349(1)	0.0506(1)	0.033(1)
O8	4e	1	0.0725(2)	0.5681(1)	0.1192(1)	0.041(1)
O9	4e	1	0.4009(2)	0.8038(1)	0.1832(1)	0.031(1)
O10	4e	1	0.1457(2)	0.7768(1)	0.1102(1)	0.026(1)
O11	4e	1	0.4176(2)	0.7055(1)	0.1239(1)	0.039(1)
O12	4e	1	0.1987(2)	0.7129(1)	0.1972(1)	0.029(1)
O13	4e	1	0.9348(2)	0.2876(1)	0.1280(1)	0.041(1)
O14	4e	1	0.7155(2)	0.2747(1)	0.2003(1)	0.035(1)
O15	4e	1	0.9153(2)	0.1824(1)	0.1771(1)	0.037(1)
O16	4e	1	0.6578(2)	0.2201(1)	0.1099(1)	0.033(1)
O17	4e	1	0.2201(2)	0.0276(1)	0.0437(1)	0.041(1)
O18	4e	1	0.9690(2)	0.1118(1)	0.0315(1)	0.036(1)
O19	4e	1	0.0464(2)	0.0540(1)	0.1205(1)	0.028(1)
O20	4e	1	0.2615(2)	0.1370(1)	0.0870(1)	0.033(1)
O21	4e	1	0.5159(2)	0.1097(1)	0.2047(1)	0.033(1)
O22	4e	1	0.4858(2)	0.0508(1)	0.2930(1)	0.031(1)
O23	4e	1	0.2667(2)	0.1404(1)	0.2618(1)	0.039(1)
O24	4e	1	0.2574(2)	0.0316(1)	0.2160(1)	0.037(1)
O25	4e	1	0.7430(2)	0.9583(1)	0.2083(1)	0.037(1)
O26	4e	1	0.9976(2)	0.8774(1)	0.2017(1)	0.038(1)
O27	4e	1	0.7412(2)	0.8517(1)	0.2577(1)	0.040(1)
O28	4e	1	0.9657(2)	0.9403(1)	0.2874(1)	0.030(1)
O29	4e	1	0.7168(2)	0.8356(1)	0.0774(1)	0.034(1)
O30	4e	1	0.5013(2)	0.9041(1)	0.1257(1)	0.025(1)
O31	4e	1	0.6795(2)	0.9527(1)	0.0552(1)	0.031(1)
O32	4e	1	0.4254(2)	0.8742(1)	0.0272(1)	0.034(1)
O33	4e	1	0.1885(2)	0.2412(1)	0.5046(1)	0.068(1)
H1	4e	1	0.775(4)	0.540(1)	0.022(1)	0.062(9)
H2	4e	1	0.741(4)	0.257(1)	0.227(1)	0.041(8)
H3	4e	1	0.200(4)	0.044(1)	0.189(1)	0.044(8)
H4	4e	1	0.251(4)	0.033(1)	0.019(1)	0.074(9)
H5	4e	1	0.433(4)	0.830(1)	0.165(1)	0.044(7)
H6	4e	1	0.679(4)	0.944(2)	0.188(2)	0.034(7)
H7	4e	1	0.258(4)	0.201(1)	0.546(1)	0.066(7)
H8	4e	2/3	0.234(4)	0.217(1)	0.485(1)	0.063(10)
H9	4e	2/3	0.222(4)	0.275(1)	0.488(1)	0.061(10)
H10	4e	2/3	0.316(4)	0.257(1)	0.518(1)	0.053(10)

Таблица 3. Основные межзатомные расстояния (Å) в  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К

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

Таблица 3. Окончание

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

сталл вдоль кристаллографических направлений, а кристаллы представляли собой бесцветные иглы, то обозначение образцов [100] соответствует ориентации кристалла вдоль иглы, а обозначение [001] соответствует перпендикулярному [100] направлению.

Исследования фазовых переходов в данном кристалле проводились ранее [8, 9]. Показано, что кристалл обладает суперпротонным фазовым переходом при  $T_{sp} = 390$  К, сопровождающимся скачком проводимости на 2 порядка величины, и потерей кристаллизационной воды, что, вероятно,

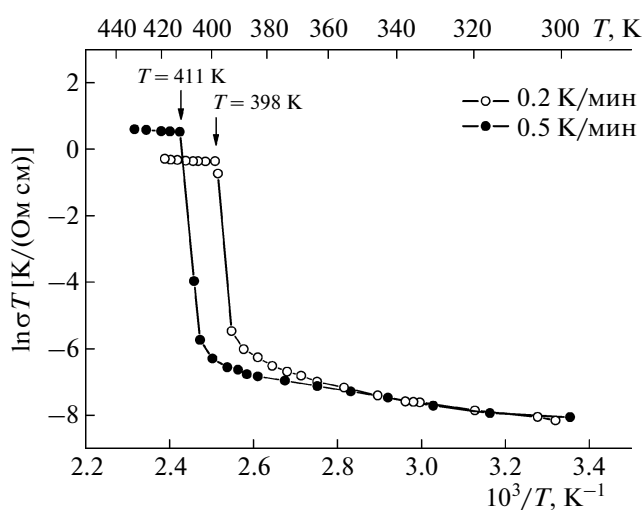
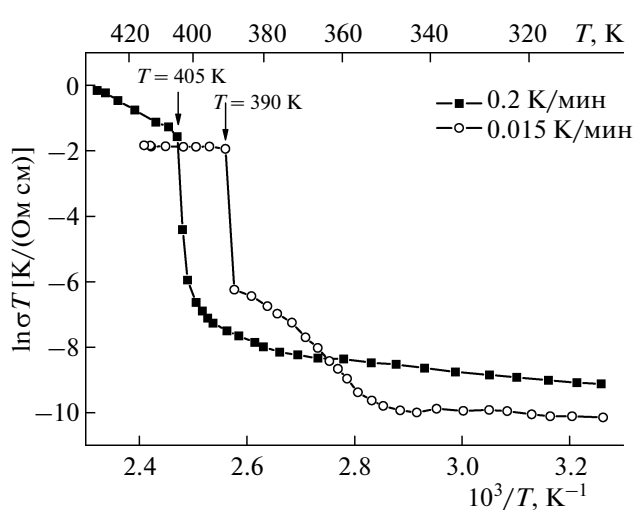
стабилизирует протонпроводящую фазу до низких температур. Обратный переход возможен при отжиге в парах воды. Учитывая нелинейный характер поведения проводимости в окрестности перехода и его размытый характер [9], возникло предположение, что подобное поведение связано с кинетикой выхода кристаллизационной воды из кристалла. Естественным образом возникает вопрос, вероятно, именно выход воды “запускает” фазовый переход, что должно приводить к зависимости температуры скачка проводимости от скорости нагревания.

**Таблица 4.** Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O–H...O в  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К

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

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости проводимости кристалла в различных направлениях и при различных скоростях нагрева. Приведенные скорости нагрева – это средние скорости. Кристалл нагревался с шагом 1–3 град и выдерживался при этой температуре определенное время со стабилизацией температуры  $\pm 0.1$  К. Средняя скорость нагрева являлась практически постоянной для всех экспериментов. Видно, что температура скачка проводимости сильно зависит от скорости нагревания, и эта температура будет также зависеть и от размера кристалла, который определяет время выхода воды из объема. Для уменьшения влияния этого эффекта на кинетику выхода воды все образцы были изготовлены из одного кристалла и приблизительно одного размера. Наблюдаемые для всех скоростей нагрева температуры скачков проводимости выше ранее определенной температуры  $T_{sp} = 390$  К, за ис-

ключением кристалла, нагретого со скоростью 0.015 К/мин, для которого температура скачка проводимости в точности совпадает с  $T_{sp}$ . Для этого образца отклонение проводимости от линейного закона происходит уже при температуре  $T \approx 350$  К, тогда как для остальных образцов лишь при  $T \approx 370$  К, и в области температуры перехода проводимость снова становится линейно зависимой от температуры. Стоит отметить, что величина проводимости этого образца в области низких температур является наименьшей. Очевидно, что все эти эффекты связаны с выходом воды из кристалла, а сам фазовый переход имеет температуру  $T_{sp} = 390$  К. Как видно из рис. 3 и 4, проводимость кристалла в суперпротонной фазе является анизотропной вне зависимости от скорости нагревания, причем  $\sigma_{[100]} > \sigma_{[001]}$ .

**Рис. 3.** Проводимость монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в направлении [100], измеренная на частоте 1 МГц при скоростях нагрева 0.2 и 0.5 К/мин.**Рис. 4.** Проводимость монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в направлении [001], измеренная на частоте 1 МГц при скоростях нагрева 0.2 и 0.015 К/мин.



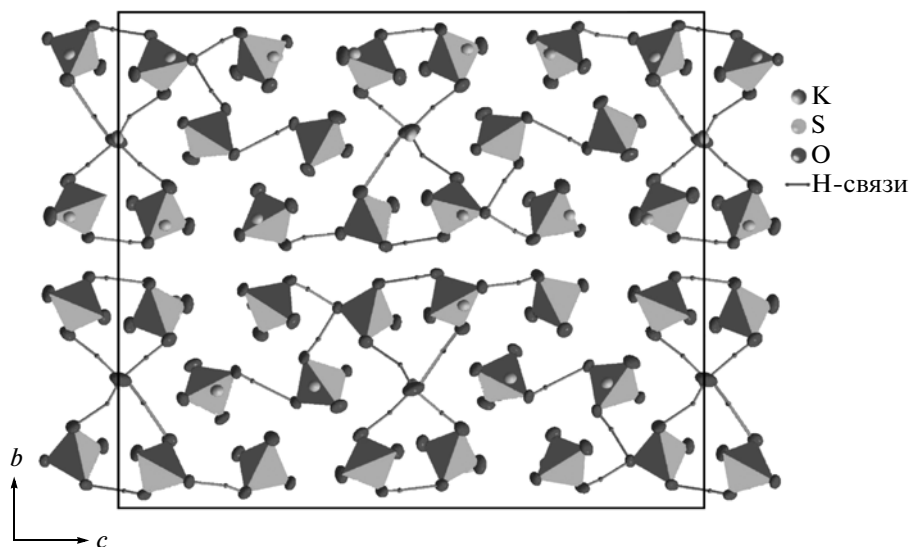


Рис. 5. Атомная структура соединения  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Выделены тетраэдры  $SO_4$ .

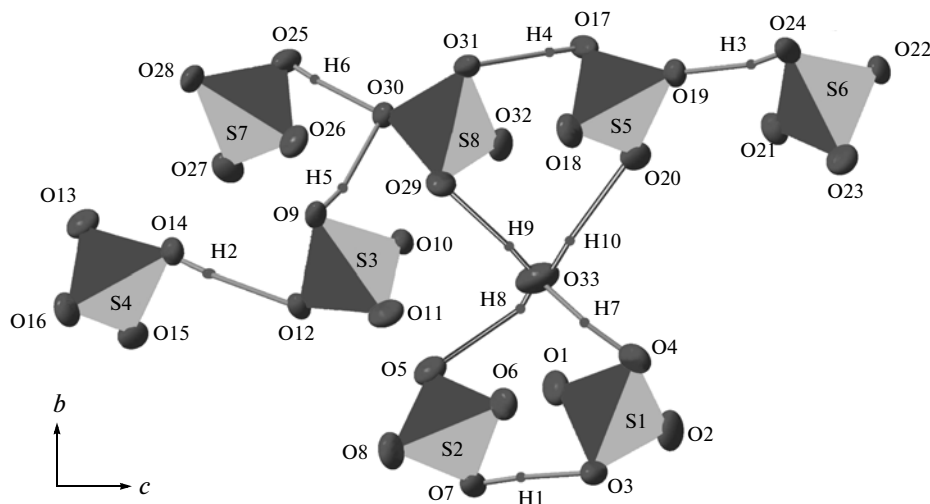


Рис. 6. Основной мотив атомной структуры соединения  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

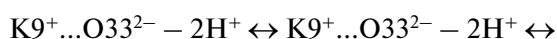
На рис. 5 и 6 представлены модель и отдельно — основной мотив атомной структуры кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . В независимой области элементарной ячейки содержатся девять неэквивалентных по симметрии атомов К и восемь тетраэдров  $SO_4$ . В структуре имеется: шесть водородных связей  $O-H...O$ , равных  $2.518(2)$ – $2.714(2)$  Å, включая связь  $O9-H5...O30...H6-O25$ , водородная связь  $2.627(2)$  Å между молекулой воды и тетраэдром  $SO_4$  с динамически разупорядоченным атомом Н7, а также слабые водородные связи  $2.816(2)$ – $3.100(2)$  Å между молекулой воды и тремя тетраэдрами  $SO_4$ , устанавливаемые в процессе колебаний молекулы  $H_2O$ .

Анализ связей S—O показывает, что во всех тетраэдрах  $SO_4$  расстояние от атома S до атома O больше, если он участвует в водородной связи, причем величина удлинения больше для атома O—донора H-связи.

Вблизи каждого из атомов К расположены девять атомов O на расстоянии  $2.653(2)$ – $3.488(2)$  Å. Среднее расстояние К—O составляет порядка  $2.92$  Å, за исключением  $K9-O$  —  $2.98$  Å. У этого атома наблюдаются также существенно большие параметры тепловых колебаний,  $0.039(1)$  Å<sup>2</sup>, по сравнению с параметрами остальных атомов К —  $0.026(1)$ – $0.029(1)$  Å<sup>2</sup>. Для эллипсоида тепловых колебаний атома К9 характерна сильная анизотропия: среднеквадратичные смещения вдоль направлений *a*, *b*, *c* (приблизительно, с учетом

$\beta = 95.33(1)^\circ$  составляют 0.0592, 0.0356, 0.0219 Å<sup>2</sup>, т.е. тепловые колебания атома К9 имеют предпочтительную направленность вдоль оси *a*.

На расстоянии порядка  $1/2a$  (выше или ниже) от каждого атома К расположены атомы S. Вблизи атома К9 по направлению *a* находятся молекулы воды (рис. 7). Молекула воды ориентирована таким образом, что ее анион кислорода входит в координационный полиэдр одного катиона К9, а протоны расположены в направлении другого катиона К9 (трансляционно-эквивалентного), препятствуя сближению слоев. Схематически такое расположение атомов по направлению *a* можно записать:



Фактически в структуре  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеются каналы, по которым мог бы двигаться атом К, но при температуре исследования эти каналы перекрыты молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . На основании полученных структурных данных можно сделать вывод, что при повышении температуры слабые водородные связи, динамически разупорядоченные, связывающие кристаллизационную воду, будут разрываться, и вода будет диффундировать из кристалла, освобождая каналы для движения атомов К. Этот вывод подтверждается и ранее полученными данными о диффузии кристаллизационной воды [10].

Система водородных связей в  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не является полностью двумерной (рис. 6), а молекула  $\text{H}_2\text{O}$  слабыми водородными связями этот каркас дополнительно “стягивает”. В отсутствие молекул воды появится возможность формирования водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , ранее связанными с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , что создаст дополнительные позиции для протонов.

“Запускает” ли выход кристаллизационной воды фазовый переход, т.е. приводит ли полное удаление воды к перестройке структуры при температурах  $T < T_{sp}$ ? Точный ответ на этот вопрос связан с определением количества воды в низкотемпературной фазе кристалла в непосредственной близости температуры фазового перехода и будет решен подробным исследованием гравиметрическими методами. Однако из полученных данных, опираясь на структурные исследования кристалла, можно предположить следующую модель.

В структуре кристалла существуют каналы, занятые молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и ионами К. На рис. 3 и 4 можно увидеть, что при быстром нагреве величина проводимости выше, чем при медленном. Таким образом, можно предполагать, что вода вносит вклад в проводимость и выше температуры перехода при быстром нагреве, т.е. фазовый переход происходит и при неполном удалении воды из кристалла, но такой переход происходит при тем-

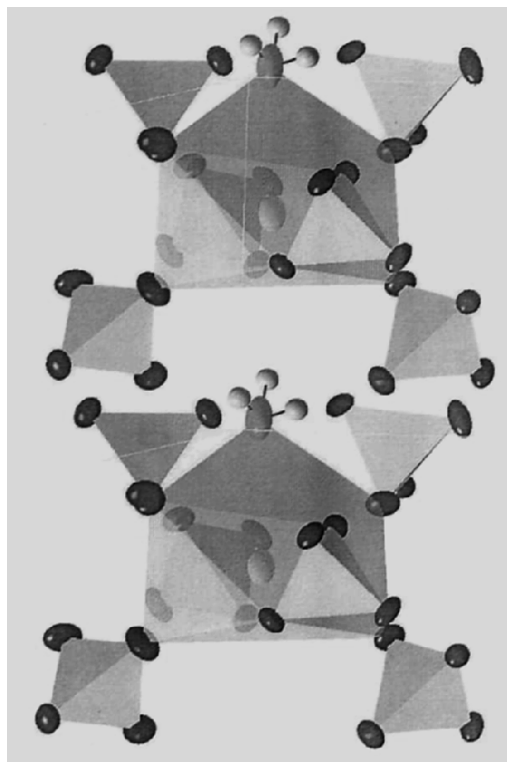


Рис. 7. Координационный полиэдр атома К9. Показаны также тетраэдры  $\text{SO}_4$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (с разупорядоченными позициями Н).

пературах  $T > T_{sp}$ . При медленном нагреве и удалении воды из кристалла в проводимости, возможно, участвуют и ионы К. В перпендикулярном направлении при формировании в высокотемпературной фазе динамически разупорядоченной сетки водородных связей проводимость должна обеспечиваться подвижными протонами. Учитывая разное количество ионов калия и протонов на одну элементарную ячейку ( $n_K^+ > n_p$ ), проводимость должна быть анизотропной, что и наблюдается в эксперименте ( $\sigma_{[100]} > \sigma_{[001]}$ ). Таким образом, исходя из данной модели, в высокотемпературной фазе кристалла основной вклад в проводимость в различных направлениях осуществляется разными носителями заряда – ионами калия и протонами.

Можно предположить, что при охлаждении при наличии образовавшихся новых связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  обратная диффузия воды будет затруднительной. Стабилизация высокотемпературной суперпротонной фазы и переохлаждение ее до низких температур обусловлены, следовательно, наличием каналов для движения ионов К и медленной обратной диффузией воды в кристалл. В литературных данных отсутствует описание кристаллов, в которых проводимость в различных направлениях осуществлялась бы раз-

ным сортом носителей заряда, поэтому выдвигаемые в данной работе предположения требуют дальнейшей экспериментальной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-02-00577, 11-02-01145).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якушкин Е.Д., Баранов А.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1474.
2. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. Вып. 6. С. 1081.
3. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 11. С. 381.
4. Макарова И.П., Верин И.А., Шагина Н.М. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С.178.
5. Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 682.
6. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. Вып. 3. С.429.
7. Cowan L.A., Morcos R.M., Hatada N. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 305.
8. Baranov A.I., Grebenev V.V., Bismaer U., Ludwig J. // Ferroelectrics. 2008. V. 369. P. 108.
9. Baranov A.I., Sinitsyn V.V., Vinnichenko V.Yu. et al. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 153.
10. Vrtnik S., Apih T., Klanjšek M., Jeglič P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 7967.
11. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Institute of Physics. Praha, Czech Republic, 2005.
12. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
13. Dilanyan R.A., Zorina L.V., Narymbetov B.J. et al. // In press.
14. Makarova I.P. // Acta Cryst. B. 1993. V. 49. P. 11.