

©1995

## СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ КИСЛОГО СУЛЬФАТА КАЛИЙ-ЛИТИЯ

*С.В.Карпов, Т.Краевский, К.В.Тимофеев*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
198904, Петродворец, Россия  
(Поступила в Редакцию 24 ноября 1994 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния кристалла калий-литий кислого сульфата  $K_4LiH_3(SO_4)_4$  в области внутренних колебаний сульфат-иона  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в температурном интервале 80–300 К. Установлено, что основными структурными элементами кристалла являются не ионы  $SO_4^{2-}$ , а анионные комплексы  $O_3SOH^-$ , объединенные водородной связью в ассоциат цепочечного типа. Температурная зависимость исследованных спектров имеет резкое качественное изменение вблизи температуры 110 К, интерпретируемое как фазовое превращение. Предлагается модель фазового перехода, связанная с динамикой движения протона на одной из трех водородных связей ассоциата.

Кристаллы калий-лития кислого сульфата (KLHS) относятся к семейству новых соединений кислых солей с кислородными тетраэдрическими ионами (сульфаты, селенаты) с общей формулой  $A_4LiH_3(BO_4)_4$ , где  $A = K, Rb, Cs$ , а  $B = S, Se$ . При комнатной температуре кристаллы KLHS изоморфны кристаллам рубидий-лития кислотного сульфата (RLHS) и относятся к тетрагональной симметрии, пр.гр.  $C4^2-P4_1$  (либо  $C4^4-P4_3$ ),  $Z = 4$  [1,2]. Исследование диэлектрических и тепловых свойств кристаллов RLHS [3], а также изучение пьезоэлектрических свойств [4] и бриллюэновского рассеяния [5,6] указывают на существование структурного ферроэластического фазового перехода по типу  $4 \rightarrow 2$  при температуре 135 К. Исследование тепловых свойств [7], а также результаты ЭПР-измерений [8] показывают, что кристаллы KLHS также должны претерпевать фазовый переход при температуре 110 К. Тщательное изучение пьезоэлектрических и упругих свойств кристалла кислого сульфата калий-лития [9] в широкой температурной области 90–300 К не позволило сделать заключения о природе фазового превращения, предполагаемого как ферроэластическое. Однако было высказано предположение о связи фазового перехода с динамикой движения сульфат-ионов в этой температурной области. В этой связи важным является исследование колебательных спектров кристалла KLHS в области внутренних колебаний групп  $SO_4^{2-}$ , поскольку методы

колебательной спектроскопии не только чувствительны к изменениям структуры, но и способны дать информацию о ближайшей координационной сфере и о динамических процессах в структуре с длительностью до  $10^{-12}$  с.

Целью работы было изучение спектра комбинационного рассеяния (КР) кристалла KLHS в спектральной области внутренних колебаний  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(F_2)$  иона  $SO_4^{-2}$  в температурной области 300–80 К.

Спектры КР возбуждались лазером ЛГИ-402 на ионизированном аргоне ( $\lambda = 488 \mu\text{m}$ ,  $W = 200 \text{ vW}$ ) и анализировались управляемым ЭВМ спектрометром ЛФС-24, оснащенным шаговым двигателем и системой регистрации сигнала по методу счета фотонов. Исследованные образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером  $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}$ , вырезанные из монокристалла KLHS вдоль кристаллографических осей. Ориентация образцов осуществлялась с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ-1. Температурные измерения производились с помощью кюветы оригинальной конструкции, в которой кристаллический образец охлаждался потоком холодного сухого азота. Конструкция кюветы позволяла поддерживать температуру на образце с точностью лучше чем три градуса. Измерение температуры производилось с помощью медьконстантановой термопары.

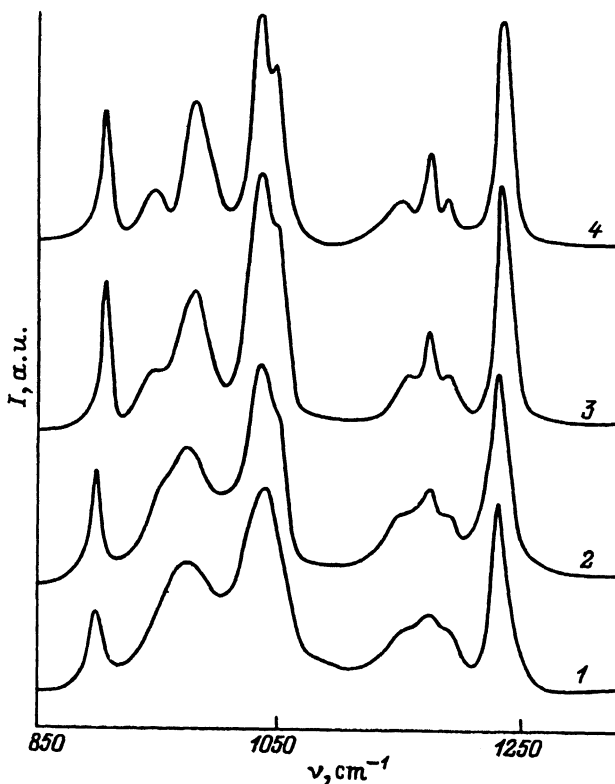
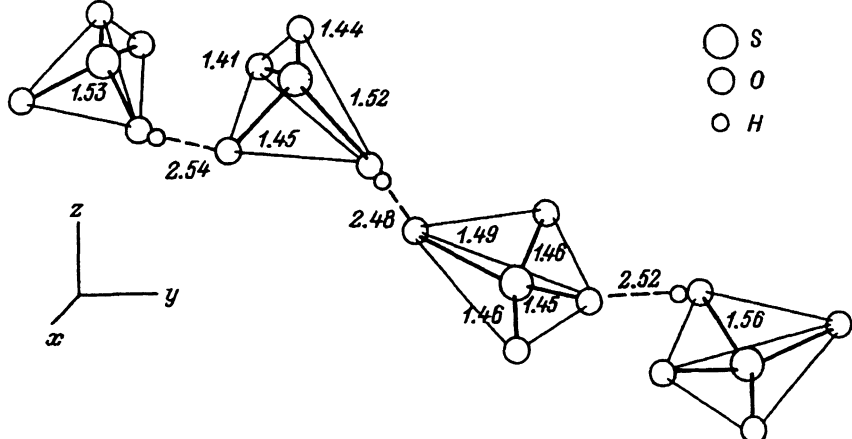


Рис. 1. Спектры КР кристалла KLHS в области внутренних колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  иона  $SO_4^{-2}$  при разных температурах.

Поляризация  $z(xz)y + z(xy)x$ . (К): 1 — 165, 2 — 130, 3 — 95, 4 — 80.



**Рис. 2.** Пространственное расположение в кристалле KLHS комплексов  $O_3SOH^-$ , объединенных в ассоциаты водородной связью. Длины межъядерных расстояний S-O и длины водородных связей указаны в ангстремах по данным кристалла RLHS [2].

Исследование спектров КР кристалла KLHS показывает, что в области внутренних колебаний сульфат-иона спектр кислого сульфата имеет более сложный вид, чем спектры основных сульфатов. Таким образом, структурной единицей в кристалле KLHS является не ион  $SO_4^{2-}$ , а анионный комплекс  $O_3SOH^-$ , фундаментальные колебания которого генетически происходят из нормальных колебаний тетраэдрического сульфат-иона. Поэтому в спектральной области  $900-1250\text{ см}^{-1}$  (рис. 1) помимо колебаний, возникающих из внутренних мод  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(F_2)$ , проявляются также деформационное  $\delta(OH)$ - и либрационное  $\gamma(OH)$ -колебание гидроксила  $OH^-$ . К деформационному колебанию  $\delta(OH)$ , несомненно, относится полоса при  $1245\text{ см}^{-1}$ . Такое отнесение хорошо подтверждается общим характером зависимости частоты  $\delta(OH)$  от длины водородной связи, надежно установленной для солей кислых силикатов [10], и находится в хорошем соответствии со спектральными данными по кристаллам кислых солей сульфата калия и селената калия [11,12].

Вопрос о либрационном колебании  $\gamma(OH)$  остается открытым в связи с отсутствием спектра дейтероаналога. Весьма вероятно, что этому колебанию принадлежит узкий максимум при  $906\text{ см}^{-1}$ . В кристалле кислого селената калия ему сопоставлены полосы с частотами  $682$  и  $873\text{ см}^{-1}$  соответственно для димера и бесконечной цепи с длинами водородной связи  $2.57$  и  $2.51\text{ \AA}$  [11]. Поэтому значение частоты либрационного колебания  $906\text{ см}^{-1}$  является правдоподобным, если учесть, что длины водородной связи в кристалле KLHS по данным колебательного спектра, исходя из частот валентных колебаний  $\nu(OH)$ , имеют значения  $2.48$ ,  $2.54$  и  $2.56\text{ \AA}$  [10]. Таким образом, весьма достоверно, что узкие полосы в спектральной области  $900-1300\text{ см}^{-1}$  являются характеристическими полосами деформационных колебаний водородной связи.

Остальные полосы представляются собой проявление сильно перемешанных из-за низкой симметрии локального поля мод  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , которые в первом приближении можно рассматривать как валентные колебания комплекса  $O_3SOH^-$  с основной нагрузкой на каждую из четырех неэквивалентных в кристаллическом поле связей S-O и S-OH. При этом необходимо иметь в виду, что валентные колебания с преобладающей нагрузкой на связь S-OH должны иметь более низкие частоты, чем колебания связей S-O. Наличие в структуре кристалла трех протонов, образующих водородные связи между четырьмя не связанными симметрией сульфатными группами  $SO_4^{2-}$ , делает существенно отличимыми лишь две пары анионных комплексов: пару внешних комплексов  $O_3SOH^-$ , имеющих по одной водородной связи, и пару комплексов  $O_3SOH^-$  внутри анионной цепи, связанных более короткой H-связью (2.48 Å) и обладающих двумя атомами кислорода, включенными в водородную связь (рис. 2). Поэтому пару широких полос 982 и  $1042\text{ cm}^{-1}$  можно идентифицировать как характеристические колебания анионного остова с основной нагрузкой на связи S-OH, которые относятся к внутренним и внешним группировкам  $O_3SOH^-$  в анионной цепи, а более высокочастотный триплет с частотами 1164, 1180 и  $1195\text{ cm}^{-1}$  — как колебания с нагрузкой на связи S-O. Существование в элементарной ячейке четырех независимых четырехкратных наборов, получаемых применением к рассматриваемой анионной цепи операции  $4_1$ , должно было бы приводить к мультиплетности этих полос, вызванной неэквивалентностью этих наборов, а также вследствие давидовского расщепления. Синглетность каждой из рассматриваемых полос, однако, свидетельствует о слабости резонансных взаимодействий как из-за удаленности трансляционно-неэквивалентных сульфатных групп, так и вследствие незначительности отличия величин локальных полей.

Понижение температуры образца приводит к незначительным изменениям в этой спектральной области, однако при температуре около 110 К происходит резкое качественное изменение линий вблизи  $950\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1). Характеристические полосы деформационного колебания H-связи ведут себя подобным образом. Линия  $906\text{ cm}^{-1}$  сдвигается в более высокочастотную сторону на  $4\text{ cm}^{-1}$  и становится более узкой (ширина изменяется от 12 до  $5\text{ cm}^{-1}$ ). Аналогичные изменения происходят с наиболее высокочастотной линией рассматриваемого диапазона с частотой  $1245\text{ cm}^{-1}$ . Полосы скелетных колебаний анионного остова с частотами 982 и  $1042\text{ cm}^{-1}$  в узкой температурной области вблизи 110 К расщепляются на дублеты 848/988 и 1045/1057, а слабо выраженный триплет с частотами 1164, 1180,  $1195\text{ cm}^{-1}$  становится спектрально вполне разрешенным и имеет частоты 1154, 1175,  $1194\text{ cm}^{-1}$ . Дальнейшее понижение температуры образца до 80 К практически не меняет вида спектра КР в этой области.

Отмеченные изменения спектра КР поддаются качественному истолкованию на основе предположения о существовании в кристалле около 110 К фазового превращения, связанного с изменением динамики движения сульфатных групп, предполагаемым в [9]. Появление четкого триплета 1154, 1175 и  $1194\text{ cm}^{-1}$ , интерпретируемого как проявление валентных колебаний комплекса  $O_3SOH^-$  с основной нагрузкой на три различные связи S-O, является следствием темпе-

ратурного сужения линий. В то же время появление новых полос в области валентных колебаний связи S-OH ( $930-1100\text{ cm}^{-1}$ ) демонстрирует существование четырех различных типов ковалентной связи S-OH при наличии в формульной единице лишь трех протонов. Подобный результат указывает на то, что цепные анионные структуры  $\text{O}_3\text{SOH} \dots \text{O}_3\text{SOH} \dots \text{O}_3\text{SOH} \dots \text{O}_3\text{SO}$ , связанные в структуре операцией  $A_1$  и ориентированные вдоль осей  $x$  и  $y$ , становятся неэквивалентными при температуре около 110 К. Отличие этих анионных цепей, возможно, заключается в принадлежности разным сульфат-группам протона, который включен в среднюю наиболее короткую водородную связь. Помимо формального понижения симметрии  $4 \rightarrow 2$  это приведет к возникновению новой полосы в колебательном спектре кристалла. Низкочастотная пара полос  $948$  и  $988\text{ cm}^{-1}$ , таким образом, представляет собой валентные колебания S-OH для центрального анионного комплекса в цепи, ориентированной соответственно вдоль осей  $x$  и  $y$ . Температурное поведение этой пары полос должно поэтому отражать динамику протона на короткой водородной связи и соответственно динамику фазового превращения в кристалле. Высокочастотная пара полос  $1045-1057\text{ cm}^{-1}$  с большой вероятностью относится к почти идентичным валентным колебаниям S-OH внешних групп в цепной структуре анионов.

#### Список литературы

- [1] Pietraszko A., Lukaszewicz K. Z. *Krist.* **185**, 564 (1988).
- [2] Zuniga E.F., Etxebarria J., Madariaga G., Breczewski T. *Acta Cryst.* **C46**, 1199 (1990).
- [3] Wolejko T., Piscunowicz P., Breczewski T., Krajewski T. *Ferroelectrics* **81**, 175 (1988).
- [4] Wolejko T., Pakulski G., Tyylczynski Z. *Ferroelectrics* **81**, 179 (1988).
- [5] Mroz B., Kiefte H., Glouter M.J. *Ferroelectrics* **82**, 105 (1988).
- [6] Mroz B., Tuszynski J.A., Kiefte H., Glouter M.J., *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 4425 (1989).
- [7] Piscunowicz P., Breczewski T., Wolejko T. *Phys. Stat. Sol. (a)* **114**, 2, 505 (1989).
- [8] Minge J., Krajewski T. *Phys. Stat. Sol. (a)* **109**, 1, 193 (1988).
- [9] Mroz B., Laiho R. *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 575 (1989).
- [10] Рыский Я.И., Ставицкая Г.П. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л. (1982). 165 с.
- [11] Baran J. *Spectr. Acta* **42A**, 12, 1365 (1986).
- [12] Baran J. *J. Mol. Struct.* **172**, 1 (1988).