

# Механизм протонной проводимости в кристалле $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$

© Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц\*, Д. Михель\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\*Лейпцигский университет,

D04103 Лейпциг, Германия

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2001 г.)

В окончательной редакции 25 октября 2001 г.)

Процессы химического обмена дейтронов в кристалле частично дейтерированного гидроселената аммония исследованы методом дейтронного магнитного резонанса в широком температурном интервале. Температурные зависимости ЯМР-спектров выше 350 К обнаруживают изменения формы линии, характерные для процессов химического обмена. Детальное изучение этих обменных процессов проведено методом двумерной  $^2\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Установлено, что во всем исследованном интервале температур происходит обмен только между дейтронами водородных связей, причем скорости обмена между всеми типами дейтронов примерно одинаковы. Обмена дейтронов  $\text{ND}_4$ -групп и водородных связей не обнаружено. На основе полученных экспериментальных данных предложена новая модель протонного транспорта в гидроселенате аммония, которая позволила с единых позиций объяснить всю совокупность экспериментальных результатов, в том числе макроскопических измерений проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант No 00-15-96790).

Кристаллы с высокой ионной проводимостью в последние годы вызывают повышенный интерес исследователей. Это обусловлено, с одной стороны, важным практическим применением этих соединений, а с другой — возможностью изучения фундаментальных проблем электропроводимости в суперионных кристаллах [1–4]. С этой точки зрения чрезвычайно интересны кристаллы, в структуре которых присутствуют квазиодномерные цепочки водородных связей. Такие кристаллы служат хорошими модельными объектами для проверки различных предположений о микроскопических механизмах ионной проводимости. Гидроселенат аммония (ГСелА),  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ , — один из таких кристаллов. В его структуре бесконечные квазиодномерные цепочки образованы тетраэдрами  $\text{SeO}_4$ , соединенными протонами водородных связей. Дейтерирование ГСелА позволило использовать мощный метод ЯМР квадрупольных ядер для изучения процессов протонного (дейтронного) транспорта. Наряду с обычной ЯМР Фурье-спектроскопией применялась современная двумерная (2D) ЯМР-спектроскопия, дающая уникальную возможность изучения элементарных процессов химического обмена дейтронов. Результаты 2D спектроскопии сравниваются с диэлектрическими измерениями, выполненными в широком диапазоне частот ( $10^{-2}$ – $10^6$  Hz). Использование очень низких частот существенно увеличило точность определения проводимости образцов по постоянному току  $\sigma_{DC}$  и дало возможность провести количественное сравнение результатов диэлектрических и ЯМР-измерений в ГСелА. Структура и свойства монокристалла ГСелА детально описаны в [4–7]. Настоящая работа посвящена в основном анализу наших результа-

тов с целью выявления микроскопического механизма протонного транспорта в ГСелА.

## 1. Методика эксперимента

Частично дейтерированные (25%) кристаллы ГСелА были выращены из водного раствора, содержащего избыток  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и соответствующее количество тяжелой воды. При этом протоны не только водородных связей, но и аммонийных групп частично замещались дейтронами. Выбор степени дейтерирования обусловлен особенностями фазовой диаграммы кристалла, который при температуре выращивания ( $30^\circ\text{C}$ ) и дейтерировании более чем 45% растет в другой фазе [8]. Одни и те же образцы использовались как для ЯМР-исследований, так и для диэлектрических измерений.  $^2\text{H}$  ЯМР-измерения были выполнены на ЯМР-спектрометре BRUKER MSL 300 с лармоновской частотой 46.073 MHz. Длительность  $90^\circ$  импульса была около  $4\ \mu\text{s}$ . Чтобы исключить влияние „мертвого времени“ приемника ЯМР-спектрометра, использовалась спин-эхо-последовательность с расстоянием между импульсами  $25\ \mu\text{s}$ . Кроме того, для подавления уширения  $^2\text{H}$  ЯМР-линий из-за диполь-дипольного взаимодействия с остающимися протонами использовалась протонная развязка. Двумерные ЯМР-исследования выполнялись с использованием спин-эхо-последовательности  $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_{-x} - \tau_m - (\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_y - \tau - t_2$ , где  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $\tau$  и  $\tau_m$  обозначают время эволюции, время измерения, расстояние между импульсами и время смешивания соответственно. Измерения диэлектрической восприимчивости проводились в диапазоне частот от  $10^2$  до

$10^6$  Hz на диэлектрическом спектрометре Schlumberger Solartron 1255 HF Frequency Response Analyzer. Образцы толщиной около 0.8 mm вырезались из монокристалла ГСелА. В качестве электродов для диэлектрических измерений использовались тонкие золотые пленки, нанесенные в вакууме на поверхность образцов.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

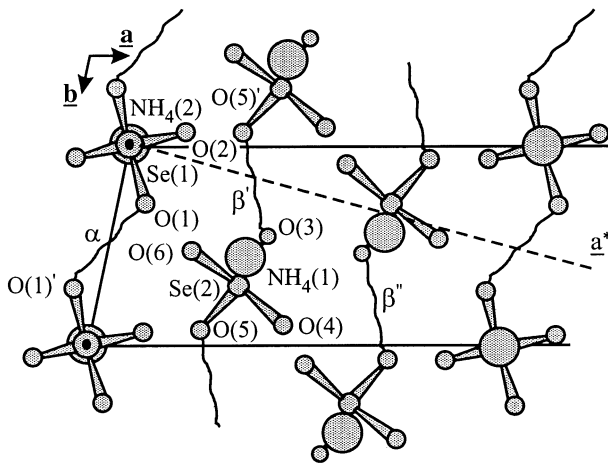
Наиболее интересными особенностями кристалла ГСелА являются наличие сегнетоэлектрического состояния, связанного с упорядочением протонов на водородных связях, а также существование несоизмерной фазы [6,7] и протонной проводимости [1–3]. В параэлектрической фазе кристалл ГСелА имеет моноклинную ячейку с пространственной группой  $B2$  и параметрами  $a = 19.745 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.611 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.552 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 102.56^\circ$  [9]. Основу структуры составляют тетраэдрические ионы  $\text{SeO}_4^{2-}$ , соединенные водородными связями в бесконечные цепочки вдоль сегнетоэлектрической оси  $\mathbf{b}$  (рис. 1). Аммонийные ионы связывают группы  $\text{SeO}_4$  вдоль двух других осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ . Водородные связи, соединяющие различные структурные группы  $\text{SeO}_4$ , довольно сильно отличаются друг от друга. Длина водородных связей между группами Se (1)  $\text{O}_4$  ( $\alpha$ -связи) составляет  $2.56 \text{ \AA}$ , а между группами Se (2)  $\text{O}_4$  ( $\beta$ -связи) —  $2.59 \text{ \AA}$  (рис. 1). В параэлектрической фазе протоны на  $\alpha$ -связях динамически разупорядочены [6,7]. На основе изучения  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров и измерения времени спин-решеточной релаксации протонов в работе [1] было сделано предположение, что в параэлектрической фазе происходит изотропное диффузионное движение как аммонийных групп, так и протонов, находящихся на водородных связях. Был также предложен и микроскопический механизм протонного транспорта, состоящий в коррели-

рованной реориентации групп  $\text{SeO}_4$  и таким образом последовательном переносе протонов от одной группы  $\text{SeO}_4$  к другой по бесконечной цепочке водородных связей. В этом случае энергия активации реориентационного движения групп  $\text{SeO}_4$  является лимитирующим фактором для скорости протонных прыжков, причем энергия активации изотропной диффузии аммонийных групп имеет примерно такое же значение, и группы  $\text{NH}_4$  вносят значительный вклад в проводимость кристалла [1,2]. Однако все эти предположения строились в основном на изучении температурной зависимости второго момента (ширины линии)  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров. Следует отметить, что во всем исследованном интервале температур протонный спектр состоит из одиночной линии, второй момент которой определяется главным образом диполь-дипольными взаимодействиями протонов аммонийных групп [1]. На наш взгляд, такие исследования не позволяют получить детальную информацию о микромеханизме протонного транспорта в ГСелА.

Для изучения микроскопических характеристик ГСелА в настоящей работе использовались спектры  $^2\text{H}$  ЯМР частично дейтерированного ГСелА. Ядра дейтерия в отличие от протонов обладают квадрупольным моментом. Резонанс на ядрах с квадрупольным моментом дает информацию о величине и симметрии градиентов внутрикристаллических электрических полей в месте расположения исследуемого ядра. В случае сильного внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ , когда энергия зеемановского взаимодействия значительно превышает энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с внутрикристаллическим полем, последнее приводит к возмущению эквидистантных зеемановских уровней и расщеплению линии ЯМР на  $2I$  ( $I$  — спин ядра) компонент, расположенных симметрично относительно частоты  $\nu_0$  ларморовской прецессии в поле  $\mathbf{B}_0$  [10]. Следовательно, спектр ЯМР дейтронов ( $I_D = 1$ ) состоит из дублетов, число которых для монокристаллического образца определяется в общем случае числом магнитно-неэквивалентных ядер дейтерия. Величина квадрупольного расщепления  $\nu_2 - \nu_1$  описывается выражением [10]

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{6eQ}{4h} V_{zz}^{LAB} = \Phi_{zz}, \quad (1)$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $V_{zz}$  —  $z$ -компонента (поле  $\mathbf{B}_0$  направлено вдоль оси  $\mathbf{z}$ ) градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. Из ориентированных зависимостей квадрупольных расщеплений с помощью хорошо известного метода Волкова [11] могут быть найдены все компоненты  $V_{ij}$  тензоров ГЭП для каждой из структурно-неэквивалентных позиций дейтерия в кристалле в лабораторной системе координат. Тензор ГЭП (для простоты вместо  $V_{ij}$  будем использовать значения  $\Phi_{ij}$  в частотных единицах) — симметричный тензор второго ранга с нулевым шпуром — отражает точечную симметрию положения исследуемого ядра.



**Рис. 1.** Структура  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  в параэлектрической фазе. Показана половина элементарной ячейки. Водородные связи, соединяющие кислородные атомы групп  $\text{SeO}_4$ , обозначены волнистыми линиями.

Таблица 1. Параметры тензоров ГЭП для двух структурно-неэквивалентных аммонийных групп кристалла ГСелА

Температура, К	NH <sub>4</sub> (1)				NH <sub>4</sub> (2)			
	Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , Hz	Направляющие косинусы (абсолютные значения) относительно кристаллографических осей			Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , Hz	Направляющие косинусы (абсолютные значения) относительно кристаллографических осей		
		a*	b	c		a*	b	c
300	$\Phi_{11} = -1196$	0.51	0.77	0.39	$\Phi_{11} = -1350$	0	0	1
	$\Phi_{22} = -402$	0.4	0.61	0.68	$\Phi_{22} = -1329$	0.73	0.68	0
	$\Phi_{33} = 1598$	0.76	0.19	0.62	$\Phi_{33} = 2679$	0.68	0.73	0
390	$\Phi_{11} = -920$	0.26	0.93	0.26	$\Phi_{11} = -850$	0	0	1
	$\Phi_{22} = -519$	0.47	0.35	0.81	$\Phi_{22} = -1306$	0.72	0.69	0
	$\Phi_{33} = 1439$	0.84	0.09	0.53	$\Phi_{33} = 2156$	0.69	0.72	0

В частности, для водородных связей типа  $\alpha$ - и  $\beta$ -связей в кристалле ГСелА направления главной оси тензора ГЭП  $\Phi_{33}$  примерно совпадает с направлением водородной связи O–H...O, а направление главной оси  $\Phi_{22}$  перпендикулярно плоскости Se–O...O, что позволяет отнести каждый тензор ГЭП к определенной водородной связи в кристалле. Таким образом, магнитный резонанс  $^2\text{H}$  в частично дейтерированном ГСелА существенно расширяет возможности метода ЯМР и позволяет изучать динамические характеристики протонов, принадлежащих водородным связям и аммонийным группам, отдельно.

Типичная температурная зависимость (в интервале от 300 до 400 К)  $^2\text{H}$  ЯМР-спектров в ГСелА приведена на рис. 2. Эти спектры были записаны при такой ориентации кристалла, когда ось **b** перпендикулярна внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ , а угол между осью  $\mathbf{a}^*$  и полем  $\mathbf{B}_0$  составляет  $15^\circ$ . В этой ориентации видны две группы линий. Центральные дублеты (рис. 2, *a*) принадлежат дейтронам аммонийных групп, а три дублета с расщеплением больше 20 kHz (рис. 2, *b*) — дейтронам на водородных связях. Из рис. 2, *a* следует, что во всем температурном интервале существования параэлектрической фазы в центральной части спектра не происходит существенных изменений. Из угловых зависимостей  $^2\text{H}$  ЯМР-спектров при 300 и 390 К были определены по два тензора ГЭП в каждом случае для дейтронов аммонийных групп (табл. 1). Один из этих тензоров близок к аксиально-симметричному тензору и принадлежит дейтронам аммонийных групп, занимающих частное положение, а другой соответствует дейтронам аммонийных групп в общем положении. Малая величина константы квадрупольной связи для этих дейтронов свидетельствует о быстрой реориентации аммонийных групп в параэлектрической фазе, и, таким образом, параметры тензора ГЭП отражают в данном случае некоторое „эффективное“ искажение аммонийной группы, обусловленное ее окружением. Как видно из табл. 1, с ростом температуры параметры обоих тензоров ГЭП в параэлектрической фазе ГСелА меняются

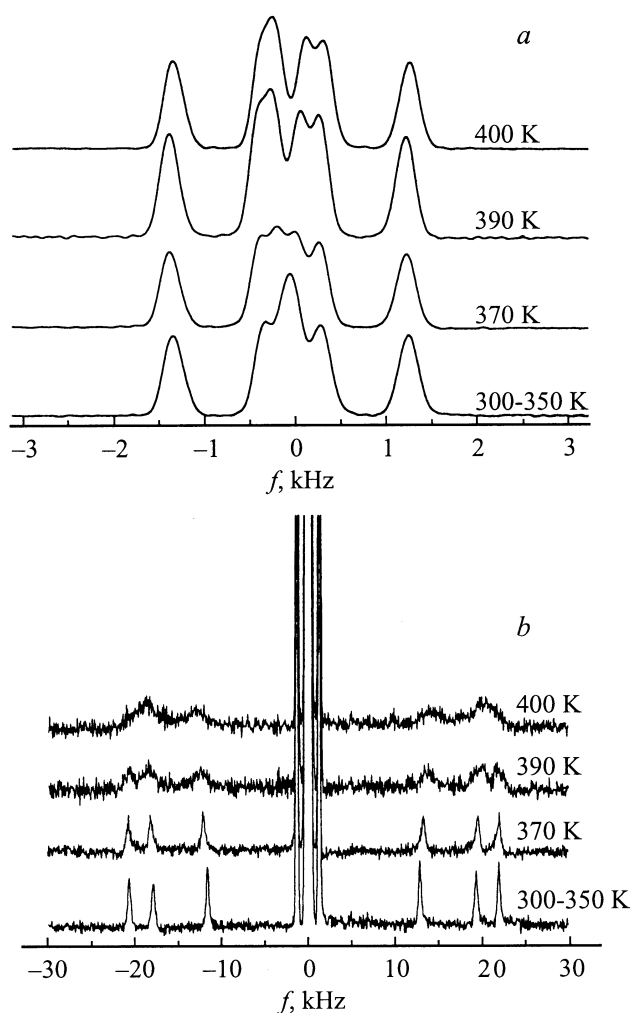


Рис. 2. Температурная зависимость квадрупольных расщеплений в параэлектрической фазе ГСелА: *a* — центральных линий, принадлежащих дейтронам аммонийных групп, *b* — боковых линий, принадлежащих дейтронам водородных связей. Спектры записаны в ориентации кристалла с осью **b**, перпендикулярной внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ . Угол между осью  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{B}_0$  составляет  $15^\circ$ .

**Таблица 2.** Теоретические (вычисленные с учетом всех магнитных ядер, кроме протонов, и случайного распределения дейтронов) и экспериментальные (при 300 К) значения вторых моментов  $^2H$  ЯМР-линий аммонийных групп в кристалле ГСелА

Ориентация $B_0$	Группа $NH_4$ (1)		$NH_4$ (2)	
	$M_2, Hz^2$		$M_2, Hz^2$	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
$\parallel a^*$	$1.95 \cdot 10^4$	$(2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$1.58 \cdot 10^4$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$
$\parallel b$	$1.96 \cdot 10^4$	$(2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$1.81 \cdot 10^4$	$(2 \pm 0.2) \cdot 10^4$
$\parallel c$	$1.5 \cdot 10^4$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^4$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$

**Таблица 3.** Теоретические (вычисленные так же, как в табл. 2, за исключением вклада от диполь-дипольного взаимодействия дейтронов аммонийных групп с дейтронами водородных связей) и экспериментальные (при 390 К) значения вторых моментов  $^2H$  ЯМР-линий аммонийных групп в кристалле ГСелА

Ориентация $B_0$	Группа $NH_4$ (1)		Группа $NH_4$ (2)	
	$M_2, Hz^2$		$M_2, Hz^2$	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
$\parallel a^*$	$6.89 \cdot 10^3$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$6.72 \cdot 10^3$	$(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^4$
$\parallel b$	$1.5 \cdot 10^4$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$1.48 \cdot 10^4$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^4$
$\parallel c$	$7.61 \cdot 10^3$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$7.63 \cdot 10^3$	$(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^4$

незначительно. Эти данные однозначно свидетельствуют об отсутствии химического обмена двух структурно-неэквивалентных аммонийных групп во всей области существования параэлектрической фазы. Следовательно, предположения работы [1] об изотропной диффузии аммонийных групп при 390 К должны быть пересмотрены. Анализ вторых моментов дипольно уширенных линий  $^2H$  ЯМР согласуется с этими результатами и дает дополнительную информацию о движении дейтронов. Наибольший вклад в ширину линий  $^2H$  аммонийных групп вносят межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие аммонийных дейтронов и диполь-дипольное взаимодействие с дейтронами на водородных связях. Дипольное уширение  $^2H$  ЯМР-линий, обусловленное дипольным взаимодействием дейтронов с остающимися протонами, подавляется протонной развязкой, а внутримолекулярные дипольные взаимодействия дейтронов аммонийных групп усредняются вследствие быстрой реориентации последних. Вторые моменты  $^2H$  ЯМР-линий мы рассчитывали, принимая во внимание дейтроны (с учетом степени дейтерирования) и другие магнитные ядра, кроме протонов. Решеточные суммы вычислялись в сфере радиуса  $40 \text{ \AA}$ . Вычисленные вторые моменты согласуются с экспериментальными данными при 300 К (табл. 2). Экспериментальные значения вторых моментов  $^2H$  ЯМР-линий аммонийных групп уменьшаются с ростом температуры (табл. 3). Интересно отметить,

что экспериментальные значения этих моментов при 390 К хорошо согласуются с теоретическими значениями, вычисленными без учета дипольного взаимодействия с дейтронами водородных связей. Данный факт свидетельствует о быстром диффузионном движении этих протонов (дейтронов). Более детальная информация о движении дейтронов водородных связей может быть получена из анализа соответствующих линий спектров ЯМР.

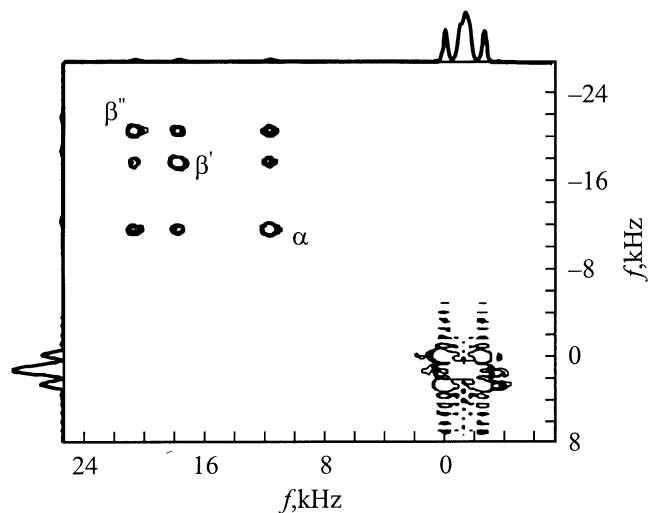
Из рис. 2, *b* видно, что в температурном интервале от 300 до 350 К заметных изменений в спектрах боковых компонент также не происходит. Из ориентационной зависимости соответствующих квадрупольных расщеплений при 300 К были получены параметры двух тензоров ГЭП в соответствии с двумя структурно-неэквивалентными позициями протонов на водородных связях ( $\alpha$ - и  $\beta$ -связи), которые совпадают с результатами работы [12]. Выше 350 К происходит уширение боковых компонент ЯМР-спектра (рис. 2, *b*). Это свидетельствует о появлении процессов химического обмена в системе водородных связей кристалла, однако эффект такого обмена существенно меньше величины квадрупольного расщепления вплоть до температуры фазового перехода в суперионную фазу (417 К). Поэтому из этих спектров невозможно установить модель движения протонов, а можно только оценить скорость химического обмена с помощью хорошо известной теории Андерсона (см., например, [13]) по ширине линии ЯМР. Были найдены следующие значения скорости химического обмена:  $0.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 370 К,  $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 390 К и  $4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 400 К. Для получения информации о микроскопическом механизме подвижности дейтронов, скорости обмена и энергии активации этого процесса использовалась  $2D$   $^2H$  ЯМР-спектроскопия. Математическое описание процессов химического обмена и вычисления скоростей обмена из  $2D$  ЯМР-спектров рассматриваются в ряде хорошо известных работ [14,15]. Здесь мы приведем лишь краткое описание метода. Динамика обменного процесса обычно характеризуется вероятностью (скоростью)  $p_{ij}$  перехода в единицу времени атома из положения  $i$  в положение  $j$ . Химический обмен описывается основным уравнением (см., например [13])

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j^n p_{ij} n_j \quad (2)$$

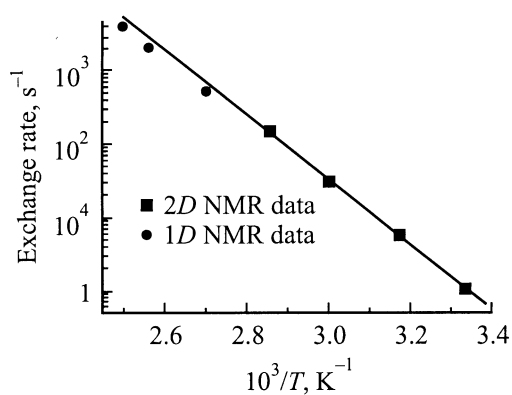
или в матричном обозначении  $\dot{\mathbf{n}} = \mathbf{p}\mathbf{n}$  с решением

$$\mathbf{n}(t) = \exp(\mathbf{p} \cdot t) \mathbf{n}_0 = A(t) \mathbf{n}_0, \quad (3)$$

где компоненты вектора  $\mathbf{n}_0 \{n_{01}, \dots, n_{0i}\}$  —  $n_{0i}$  равны числу дейтронов в  $i$  положении в момент времени  $t = 0$ , а компоненты вектора  $\mathbf{n}(t) = \{n_1, \dots, n_i\}$  —  $n_i$  — числу дейтронов в той же позиции в момент  $t = \tau_m$ . Компоненты  $A_{ij}(t)$  матрицы обмена  $A(t)$  в (3), полностью определяющие динамику обменного процесса дейтронов (протонов) в кристалле, могут быть найдены из интенсив-



**Рис. 3.**  $2D$   $^2H$  ЯМР обменный спектр ГСелА (показан только верхний левый квадрант спектра) при температуре 350 К и времени смешивания 3 ms. Ориентация кристалла такая же, как на рис. 2. Обменный процесс характеризуется появлением недиагональных пиков и происходит между позициями дейтронов  $\alpha$ ,  $\beta'$  и  $\beta''$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость скорости дейтронного обмена в ГСелА по данным одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.  $E_a = 81.1$  kJ/mol,  $p_0 = 1.9 \cdot 10^{14}$  s $^{-1}$ .

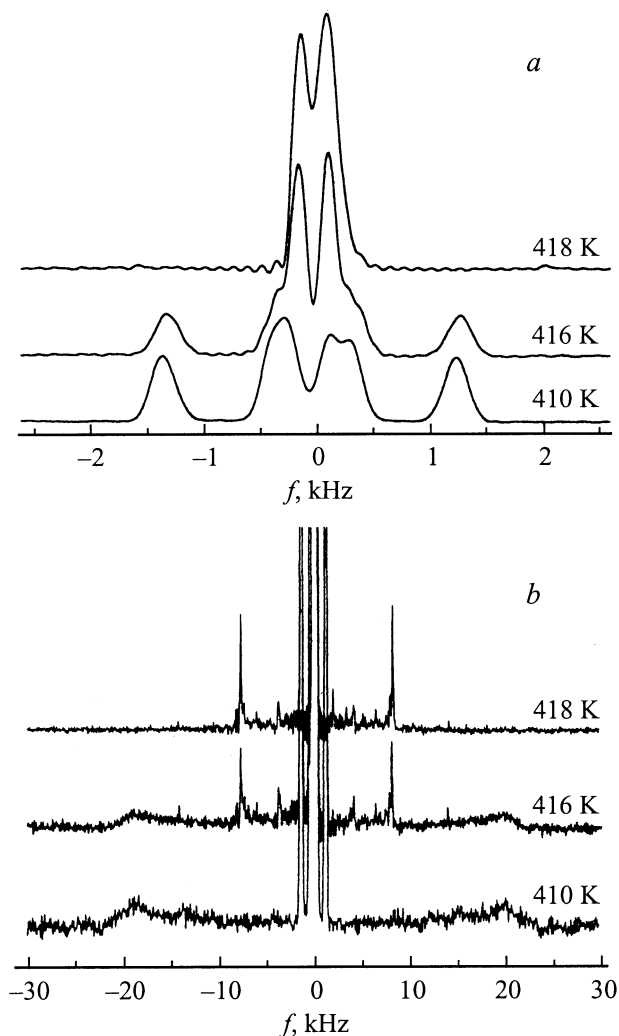
ностей соответствующих пиков  $2D$  ЯМР-спектров дейтерия [14,15]. Детальное описание исследований ГСелА методом  $2D$   $^2H$  ЯМР-спектроскопии приведено в нашей работе [4]. Здесь мы приведем лишь существенные для прояснения микроскопического механизма протонной проводимости результаты. В ГСелА  $2D$  ЯМР-эксперименты выполнялись в интервале температур от 300 до 350 К. Типичный  $2D$   $^2H$  ЯМР-спектр ГСелА (при 350 К и времени смешивания 3 ms) представлен на рис. 3 левым верхним квадрантом полного  $2D$  спектра. Измерения были выполнены в той же ориентации, что и при получении одномерных спектров на рис. 2. Типичные недиагональные пики (см., например, [14,15]) на рис. 3 указывают на существование дейтронного обменного процесса между двумя типами водородных связей ( $\alpha$ -

и  $\beta$ -связи) и между магнитно-неэквивалентными позициями соседних связей. Причем скорости этих процессов примерно равны.  $2D$  ЯМР-спектры однозначно свидетельствуют об отсутствии химического обмена между дейтронами аммонийных групп и дейтронами водородных связей во всей температурной области существования параэлектрической фазы. На рис. 4 приведена температурная зависимость скорости обменного процесса, полученная по данным одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии. Сплошной линией показана аппроксимация этой зависимости уравнением Аррениуса с энергией активации  $E_a$

$$p(T) = p_0 \exp(E_a/RT). \quad (4)$$

Следует отметить, что данные  $2D$  спектроскопии и оценки, сделанные при высокой температуре из одномерных спектров, хорошо согласуются друг с другом и дают значение около 80 kJ/mol для энергии активации обменного процесса и предэкспоненциальный множитель  $p_0 = 1.9 \cdot 10^{14}$  s $^{-1}$ . Это указывает на существование единственного механизма протонной подвижности в параэлектрической фазе. Он состоит в последовательных прыжках с одной цепочки водородных связей на соседнюю цепочку. Поэтому в ГСелА не должно быть заметной анизотропии проводимости. Из диэлектрических измерений [5] мы определили проводимость параллельно и перпендикулярно кристаллографическому направлению **b** (направление цепочек водородных связей). В пределах экспериментальной точности в температурном интервале от 300 до 350 К анизотропии проводимости обнаружено не было. Энергии активации для протонного обмена, полученные из наших ЯМР-данных и из температурной зависимости проводимости, совпадают с хорошей точностью [5]. При температуре выше 360 К наблюдается отклонение от аррениусовского поведения в сторону увеличения проводимости для обоих направлений, причем величина этого отклонения менялась от образца к образцу при одинаковой ориентации. Причина такого поведения, по-видимому, заключается в большой гигроскопичности кристалла ГСелА. Во всех образцах обнаружено резкое увеличение проводимости при переходе в суперионную фазу.

При 417 К кристалл ГСелА переходит в высокотемпературную суперионную фазу. К сожалению, в этой фазе кристалл быстро теряет протоны и разрушается. По этой причине детальные ЯМР- и дифракционные исследования суперионной фазы невозможны. Имеются лишь предположения о симметрии данной фазы:  $P2/n$  [16] или  $P2_1/b$  [17]. Мы изучали  $2H$  ЯМР-спектры в температурном интервале 410–420 К для нескольких ориентаций кристалла ГСелА. Для каждой новой ориентации использовался отдельный образец. Температурная зависимость  $^2H$  ЯМР-спектров при такой ориентации кристалла ГСелА, когда ось **b** перпендикулярна внешнему магнитному полю **V** $_0$ , а угол между осью **a** $^*$  и полем **V** $_0$  составляет 15°, приведена на рис. 5. Около



**Рис. 5.** Температурная зависимость квадрупольных расщеплений в ГСелА в окрестности фазового перехода в суперионное состояние: *a* — центральных линий, принадлежащих дейтронам аммонийных групп, *b* — боковых линий, принадлежащих дейтронам водородных связей. Ориентация кристалла такая же, как на рис. 2.

417 К в  $^2\text{H}$  ЯМР-спектрах наблюдаются изменения. Появляется одиночный дублет с предельно узкими компонентами вместо дипольно уширенных ЯМР-линий, принадлежащих дейтронам водородных связей. С ростом температуры интенсивность узких линий растет, а дипольно-уширенных — уменьшается до нуля (характерное для фазовых переходов первого рода сосуществования фаз). Полученные результаты свидетельствуют о высокой диффузионной подвижности дейтронов (протонов) в суперионной фазе, полностью усредняющей диполь-дипольное взаимодействие дейтронов на водородных связях. Центральные линии ЯМР-спектра, принадлежащие аммонийным группам, также изменяются при 417 К. Вместо квартета линий ЯМР параэлектрической фазы в этой ориентации появляется дублет с расщеплением

около 200 Hz и шириной каждой компоненты 100 Hz. Таким образом, переход в суперионную фазу сопровождается изменением структурных позиций аммонийных групп (вместо двух — одна структурно-неэквивалентная позиция) и, возможно, появлением их диффузии. Однако скорость этого движения невелика и не может превышать ширины линии ( $\sim 100$  Hz). Следовательно, вклад в проводимость ГСелА аммонийных групп и в суперионной фазе пренебрежимо мал и проводимость последней, как и параэлектрической фазы, полностью определяется подвижностью протонов водородных связей.

Рассмотрим некоторые структурные характеристики ГСелА, важные для протонного транспорта. В параэлектрической фазе минимальное расстояние между протонами в эквивалентных позициях равно параметру  $b$  элементарной ячейки ( $4.61 \text{ \AA}$ ). Оно больше, чем минимальное расстояние ( $3.91 \text{ \AA}$ ) между позициями протонов в соседних цепочках водородных связей (рис. 1). Ближайшее расстояние между кислородными атомами соседних тетраэдров  $\text{SeO}_4$ , не участвующими в образовании водородных связей, равно примерно,  $3.3 \text{ \AA}$ . Кроме того, имеются свободные позиции для протонов, например между атомами кислорода  $\text{O}_3\text{-O}_4$  с расстоянием  $3.18 \text{ \AA}$ . Из-за тепловых колебаний (либраций) групп  $\text{SeO}_4$  эти расстояния могут быть еще короче. Между соответствующими кислородными атомами могут образовываться водородные связи с малым временем жизни. Перечисленные структурные аспекты совместно с данными 2D спектроскопии и отсутствием анизотропии проводимости позволяют закончить, что основным механизмом протонного транспорта в параэлектрической фазе ГСелА являются прыжки протонов между соседними цепочками водородных связей.

Резкое увеличение проводимости ГСелА при температуре выше 417 К может быть обусловлено как скачкообразным понижением высоты потенциальных барьеров для диффузии протонов, так и разупорядочением атомов кислорода групп  $\text{SeO}_4$  в суперионной фазе подобно тому, как это было найдено в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  в работах [18,19]. Это предположение подтверждается данными работы [16], авторы которой объяснили всю последовательность фазовых переходов в ГСелА и его дейтерированном аналоге малыми искажениями „прафаза“ с пространственной группой симметрии  $Immm$  и одной формульной единицей на ячейку. Атомы селена и азота (центры  $\text{SeO}_4$  и аммонийных групп соответственно) занимают в этой фазе частное положение Se (0,0,0), N (1/2,1/2,0). Согласно [16], пространственные группы  $Immm$  и  $P2/n$  описывают лишь некоторую „усредненную“ симметрию ГСелА. В частности, в „прафаза“ позиции тетраэдрических групп могут иметь центр инверсии лишь благодаря разупорядочению атомов кислорода вследствие реориентации групп  $\text{SeO}_4$ . В любом случае по сравнению с параэлектрической фазой значительно возрастают число возможных взаимных расположений атомов кислорода групп  $\text{SeO}_4$  и число возможных позиций для протонов водородных связей. Как следствие

скачком увеличивается проводимость высокотемпературной фазы. Из данных ЯМР  $^2\text{H}$  видно, что для всех протонов водородных связей в суперионной фазе существует единственный усредненный тензор ГЭП, что свидетельствует о высокой диффузионной подвижности этих протонов.

Таким образом, основным механизмом протонного транспорта в параэлектрической фазе ГСелА является обмен протонами между цепочками водородных связей, вытянутых вдоль оси **b**. В отличие от модели, предложенной в [1–2], рассмотренный выше механизм не лимитируется потенциальным барьером для реориентации групп  $\text{SeO}_4$  и не требует одновременного разрыва двух водородных связей. Этот механизм позволяет с единых позиций объяснить всю совокупность экспериментальных данных, включая макроскопические измерения проводимости. Появление суперионной проводимости в высокотемпературной фазе ГСелА связано, по-видимому, с ориентационным разупорядочением групп  $\text{SeO}_4$ , обеспечивающим возрастание числа позиций для диффузии протонов.

Можно ожидать, что химический обмен протонов, аналогичный существующему в параэлектрической фазе ГСелА, осуществляется и в других кристаллах с цепочками водородных связей. С этой точки зрения чрезвычайно интересно провести подобные исследования в кристаллах, где система водородных связей имеет другую конфигурацию, в частности в кристалле  $\text{KHSeO}_4$ , в котором слои из цепочек водородных связей перемежаются слоями замкнутых „димеров“ из групп  $\text{SeO}_4$  [20]. В настоящее время такие исследования нами проводятся.

## Список литературы

- [1] Ю.Н. Москвич, А.А. Суховский, О.В. Розанов. ФТТ **26**, 38 (1984).
- [2] R. Blinc, J. Dolinsek, G. Lahajnar, I. Zupancic, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov. Phys. Stat. Sol. (b) **K83**, 123 (1984).
- [3] A.I. Baranov, R.M. Fedosyuk, N.M. Schagina, L.A. Shuvalov. Ferroelectrics Lett. **2**, 25 (1984).
- [4] Yu.N. Ivanov, J. Totz, D. Michel, G. Klotzsche, A.A. Sukhovskiy, I.P. Aleksandrova. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3151 (1999).
- [5] J. Totz, D. Michel, Yu.N. Ivanov, I.P. Aleksandrova, J. Peterson, A. Klöpperpieper. Appl. Magn. Res. **17**, 243 (1999).
- [6] I.P. Aleksandrova, O.V. Rozanov, A.A. Sukhovskii, Yu.N. Moskvich. Phys. Lett. **A95**, 339 (1983).
- [7] I.P. Aleksandrova, Ph. Colomban, F. Denoyer, N.Le. Calve, A. Novak, B. Pasquier, A. Rozicki. Phys. Stat. Sol. (a) **114**, 531 (1989).
- [8] A.A. Sukhovskiy, Yu.N. Moskvich, O.V. Rozanov, I.P. Aleksandrova. Ferroelectrics Lett. **3**, 45 (1984).
- [9] К.С. Александров, А.И. Круглик, С.В. Мисюль, М.А. Симонов. Кристаллография **25**, 1142 (1980).
- [10] R.V. Pound. Phys. Rev. **79**, 4, 685 (1950).
- [11] G.V. Volkoff, H.E. Petch, D.W. Smellie. Phys. Rev. **84**, 602 (1951).
- [12] Yu.N. Moskvich, O.V. Rozanov, A.A. Sukhovskiy, I.P. Aleksandrova. Ferroelectrics **63**, 83 (1985).

- [13] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 551 с.
- [14] C. Schmidt, B. Blümich, H.W. Spiess. J. Magn. Res. **79**, 269 (1988).
- [15] S. Kaufmann, S. Wefing, D. Schaefer, H.W. Spiess. J. Chem. Phys. **93**, 197 (1990).
- [16] V. Dvorak, M. Quilichini, N.Le. Calvé, B. Pasquier, G. Heger, P. Schweiss. J. Phys. France **1**, 1481 (1991).
- [17] A. Onodera, A. Rozycki, F. Denoyer. Ferroelectrics Lett. **9**, 77 (1988).
- [18] Б.В. Меринов, М.Ю. Антипин, А.И. Баранов, А.М. Трегубенко, Л.А. Шувалов, Ю.Т. Стручков. Кристаллография **36**, 872 (1991).
- [19] A. Piertaszko, B. Hilczer, A. Pawlowski. Solid State Ion. **119**, 281 (1999).
- [20] J. Baran, T. Lis. Acta Cryst. **C42**, 270 (1986).