

УДК 548.3

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СУЛЬФАТОВ Cs_2SO_4 И $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$

© 2025 г. А. П. Шаблинский^{1,2,*}, С. В. Демина¹, Я. П. Бирюков¹,
Р. С. Бубнова¹, М. Г. Кржижановская^{1,3}, С. К. Филатов³¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, филиал НИЦ “Курчатовский институт” –
ПИЯФ ИХС, Санкт-Петербург, Россия²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, Россия³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2024 г.

После доработки 27.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Впервые изучено термическое расширение двух модификаций α - и β - Cs_2SO_4 , а также соединения $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ методом порошковой терморентгенографии в температурных интервалах 25–960 и 25–540°C соответственно. Модификация β - Cs_2SO_4 переходит в высокотемпературную модификацию α - $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$ через двухфазную область в интервале 600–750°C. Термическое расширение всех изученных фаз сильно анизотропно: $\alpha_a = 37.3(10)$, $\alpha_b = 36.2(4)$, $\alpha_c = 12(5)$, $\alpha_V = 85.1(5)$ при 30°C для β - Cs_2SO_4 ; $\alpha_a = 55(5)$, $\alpha_c = 115(9)$, $\alpha_V = 224(12) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 750°C для α - Cs_2SO_4 . Коэффициенты термического расширения для $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ составляют: $\alpha_{11} = 18.8(5)$, $\alpha_b = 18.2(5)$, $\alpha_{33} = -7.5(2)$, $\alpha_\beta = -10.6(2)$, $\alpha_V = 29.6(9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25°C. Показана преемственность полиморфного превращения Cs_2SO_4 , заключающаяся в том, что с повышением температуры в обеих модификациях гофрированные колонны, или стержни, вытянутые вдоль оси c , состоят из микроблоков $\text{Cs}(\text{SO}_4)_6$ и распрямляются за счет вращения тетраэдров SO_4 . Трактовка анизотропии термического расширения $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ основана на механизме покачивающихся полиэдров, выявлена шарнирная деформация на уровне микроблоков $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, приводящая к большому отрицательному термическому расширению в направлении α_{33} .

DOI: 10.31857/S0023476125030033, EDN: VEJIXQ

ВВЕДЕНИЕ

Сульфаты используют для самых разных целей с древних времен. Например, K_2SO_4 – в качестве приправы при приготовлении пищи, а также как удобрение для растений. Относительно недавно сульфаты стали рассматривать в качестве двулучепреломляющих материалов в УФ-области, так как они обладают такими преимуществами, как большая область прозрачности, простота синтеза и экологичность. В том числе, известны соединения с сильным двулучепреломлением: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$, $\text{CsSbF}_2\text{SO}_4$, $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_3\text{Li}_9(\text{SO}_4)_7$ и $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{IO}_3)_2(\text{SO}_4)$ [1–6]. Однако большинство из них характеризуется длинноволновыми краями поглощения УФ-излучения (значительно больше 200 нм), что ограничивает их применение в УФ-диапазоне. Поэтому поиск сульфатов с длиной волны края поглощения 200 нм и

меньше все еще продолжается и является актуальной задачей. Знание термического расширения подобных соединений довольно важно, поскольку от него зависят условия фазового синхронизма. Поскольку подобные материалы также используют в области переменных температур, требуется учет их термического расширения, поскольку даже небольшое изменение размеров материала или изделия ($\alpha \geq 10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) значительно ухудшает характеристики высокоточных устройств и изделий [7–9].

В настоящее время изучают ряд сульфатов, край поглощения которых относится к области глубокого ультрафиолета, например $\text{Rb}_2\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_4$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_4$ [10]. Поскольку недавно была расшифрована кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ [11], сходная со структурами $\text{Rb}_2\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_4$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_4$, в настоящем исследовании изучено термическое расширение данного

соединения, так как длина волны его края поглощения может быть меньше 200 нм и потенциально его можно применять в качестве лазерного материала при повышенных температурах.

В кристаллических структурах сульфатов Cs_2SO_4 и $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ имеются близкие по строению структурные единицы – микроблоки $M(\text{TO}_4)_6$ ($M = \text{Cs}, \text{Ca}, T = \text{S}$), что обуславливает интерес к изучению термического поведения Cs_2SO_4 с целью выявления механизмов термической эволюции этих структурных единиц. Сульфат $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ кристаллизуется в структурном типе минерала арканита $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, структура которого была уточнена в [12–15]. В последних работах кристаллическая структура $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ описана в ромбической пр. гр. *Pnam* (нестандартная установка) с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.239(1)$, $b = 10.944(1)$, $c = 6.258(1)$ Å; $Z = 4$ [14]. В настоящей работе структура $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ описана пр. гр. *Pmcn* с целью демонстрации преемственности полиморфного превращения. Хотя эта установка также нестандартная, она широко используется в большинстве работ, посвященных соединениям, кристаллизующимся в структурном типе $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Термическое расширение $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ ранее было исследовано только методом дилатометрии в температурном интервале 0–96°C [16, 17]. Коэффициенты термического расширения по данным [17] при 20°C составляют: $\alpha_{11} = 39$, $\alpha_{22} = 33$, $\alpha_{33} = 39 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Такие значения не совпадают с новыми данными, полученными в настоящей работе методом порошковой терморентгенографии. По данным [18, 19] при температуре 660°C $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ переходит в высокотемпературную фазу $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, которая кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. *P6₃/mmc* ($a = 6.41$, $c = 8.84$ Å при 660°C) [20]. Высокотемпературная модификация плавится при температуре 1019°C [18].

В настоящей работе приводятся результаты исследования термического расширения полиморфных модификаций α - и $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, а также сульфата $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ методом порошковой терморентгенографии, включая трактовку анизотропии их термического расширения. Показана преемственность полиморфного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, объясняющая характер и анизотропию его термического расширения. Трактовка анизотропии $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ основана на механизме покачивающихся полиэдров, выявлена шарнирная деформация на уровне микроблоков $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердофазный синтез

В качестве одного из объектов исследования использовали реактив $\beta\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$ (ОСЧ) производства Новосибирского завода редких металлов. Второй исследованный в работе сульфат $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ получен твердофазным синтезом. Были рассчитаны

навески исходных реактивов $\beta\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$ (ОСЧ) (Новосибирский завод редких металлов) и CaSO_4 (ОСЧ) (“Нева реактив”) по уравнению химической реакции $\text{Cs}_2(\text{SO}_4) + 3\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$. Навески по 5 г отбирали с использованием высокоточных лабораторных аналитических весов KERN серии ABJ 120-4M (точность взвешивания до 0.1 мг). Перетирание навесок осуществляли с использованием планетарной шаровой мельницы Retsch в течение 1 ч. После перетирания образцы помещали в муфельную печь на 3 ч при 600°C для декарбонизации, шихту перетирали с использованием агатовых ступки и пестика. Затем образцы прессовали в таблетки с использованием гидравлического пресса ПГР-10 и пресс-форм круглого сечения фирмы LabTools из высококачественной инструментальной стали диаметром 10 мм. Образцы прессовали при давлении 100 кг/см².

Спрессованные таблетки помещали в высокотемпературную печь Nabertherm на 1 ч при 1000°C с последующим охлаждением печи до комнатной температуры в течение 5 ч. В результате был получен гомогенный сульфат $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$.

Порошковая рентгенография

Данные порошковой дифракции получены с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CuK_α , $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , скорость 2 град/мин). Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из гексановой суспензии. Фазовый состав определяли с использованием программного комплекса PDXL [21] и базы данных PDF-2 2020 (ICDD). Дифрактограмма гомогенного образца $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ приведена на рис. 1.

Порошковая терморентгенография

Исследования проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α , 40 кВ, 35 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tex Ultra) с высокотемпературной камерой SHT-1500. Диапазон углов дифракции 2θ составлял $10^\circ\text{--}75^\circ$. Образец готовили на Pt–Rh-подложке осаждением из гептановой суспензии. Эксперименты проводили на воздухе, средняя скорость нагревания с учетом съемки дифрактограммы составляла 40 град/ч, шаг по температуре 20°C, шаг по углу 2θ 0.02° , экспозиция 1 с. Температурные интервалы исследования составляли 25–960 и 25–600°C для Cs_2SO_4 и $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ соответственно.

Обработку эксперимента, аппроксимацию параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры, вычисление коэффициентов термического расширения и визуализация поверхности тензора термического расширения проводили в программном комплексе Rietveld To Tensor [22]. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры аппроксимировали полиномами

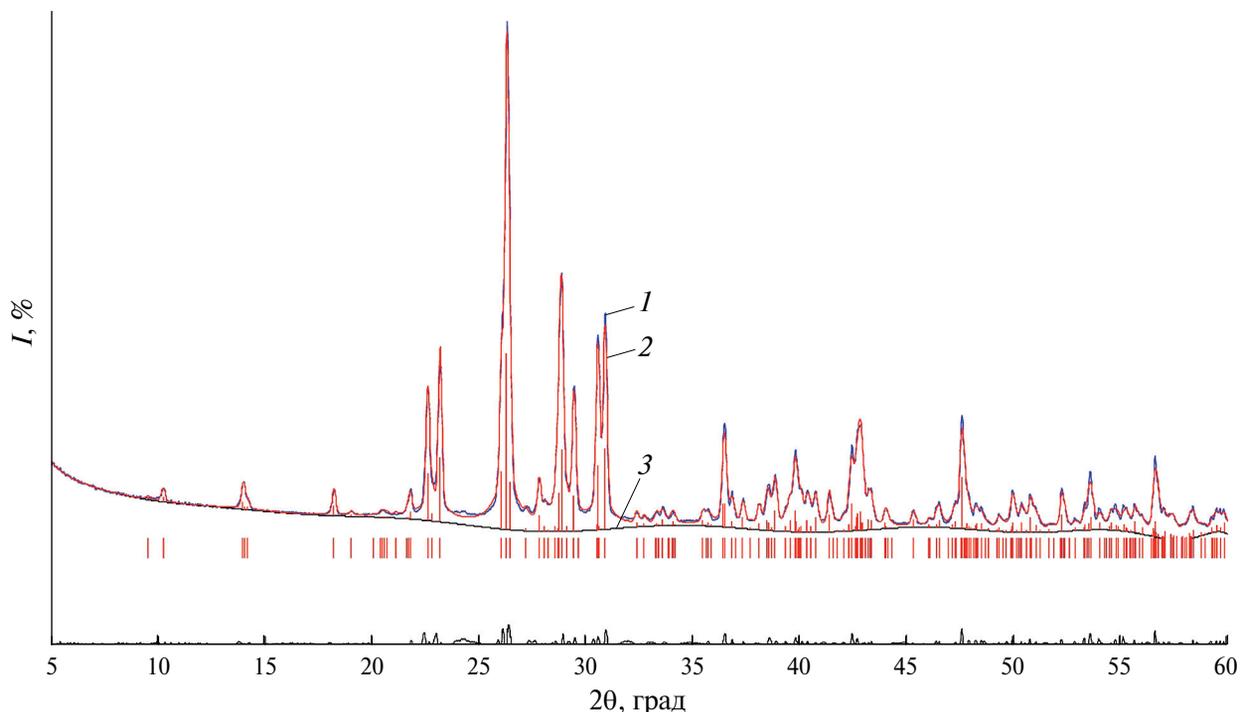


Рис. 1. Дифрактограмма гомогенного образца $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ (1) в сопоставлении с теоретической дифрактограммой (2), рассчитанной по данным [11], показана разностная кривая (3).

второй степени (табл. 1). Коэффициенты термического расширения приведены в табл. 2, 3.

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки $a(t) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}t + a_2 \cdot 10^{-6}t^2$ для сульфатов $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ (30–600°C), $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ (750–960°C) и $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ (25–540°C)

Параметр	a_0	a_1	a_2
$\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$			
$a(t)$, Å	6.2526(8)	0.230(7)	0.05(1)
$b(t)$, Å	10.9263(7)	0.400(5)	–0.066(9)
$c(t)$, Å	8.250(6)	0.4(5)	0.97(9)
$V(t)$, Å ³	563.7(4)	43.3(3)	72.5(5)
$\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$			
$a(t)$, Å	6.1(1)	0.7(3)	0.3(1)
$c(t)$, Å	9.8(3)	–3.4(7)	3.0(4)
$V(t)$, Å ³	319(1)	–6.3(3)	9(2)
$\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$			
$a(t)$, Å	9.8898(6)	0.052(5)	–0.365(9)
$b(t)$, Å	9.3540(9)	0.164(7)	0.15(1)
$c(t)$, Å	9.7853(7)	–0.038(6)	–0.04(1)
$\beta(t)$, град	118.413(7)	–1.15(6)	–2.25(9)
$V(t)$, Å ³	796.15(9)	2.42(8)	–4.4(1)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термические фазовые превращения

На рис. 2 показаны дифрактограммы высокотемпературного эксперимента для $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$. По полученным данным $\beta\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$ стабилен до $600 \pm 10^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании реализуется переход в высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$ через двухфазную область – в интервале $600\text{--}750^\circ\text{C}$ наблюдаются пики обеих фаз, выше обнаружены пики только гексагональной фазы $\alpha\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$. Дифракционная картина выше 750°C аналогична дифрактограммам высокотемпературных фаз $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ [23] и $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ [24], кристаллизующихся в пр. гр. $P6_3/mmc$.

Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки обеих модификаций β - и $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ в зависимости от температуры показаны на рис. 3. Параметры элементарной ячейки и объем обеих фаз возрастают с температурой. Полиморфное превращение происходит с повышением симметрии, что согласуется с известной тенденцией повышения симметрии вещества с увеличением температуры [25].

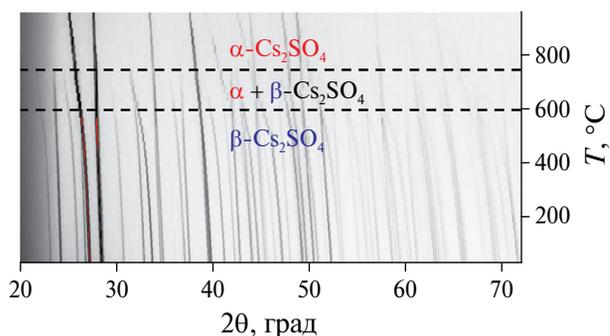
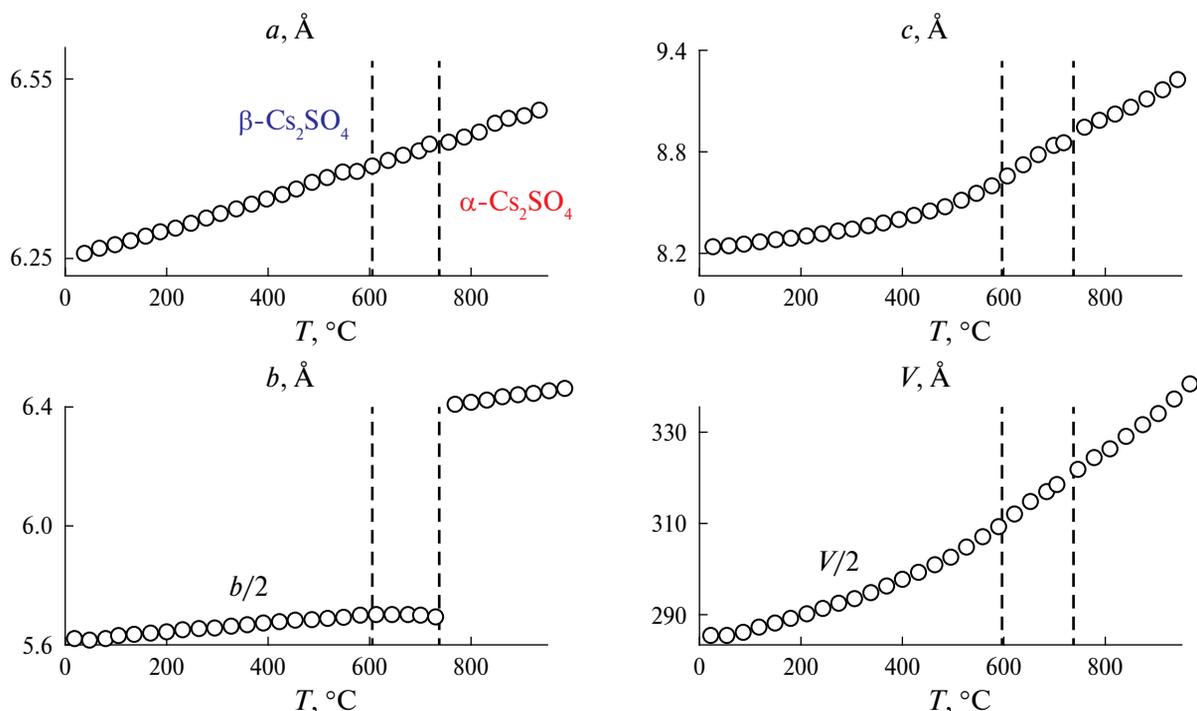
По данным высокотемпературной рентгенографии фаза $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ стабильна до температуры 540°C , после чего происходят термические преобразования, для проверки которых требуется привлечение других методов, что планируется выполнить в будущем. По предварительным данным

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения Cs_2SO_4 при некоторых температурах

$\alpha, 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Температура, $^\circ\text{C}$					
	30	100	300	600	750	960
	$\beta\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$			$\alpha\text{-Cs}_2(\text{SO}_4)$		
α_a	37.3(10)	38.4(7)	41.4(4)	46(1)	55(5)	38(6)
α_b	36.2(4)	35.3(3)	32.7(1)	28.8(5)		
α_c	12(5)	28(4)	74(2)	140(7)	115(9)	244(11)
α_V	85.1(5)	102(4)	149(1)	214(1)	224(12)	251.7(5)

Таблица 3. Коэффициенты термического расширения $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ и угол φ между осями α_{33} и c при некоторых температурах

Параметр	Температура, $^\circ\text{C}$			
$\alpha, 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	25	100	300	500
α_{11}	18.8(5)	20.0(4)	25.3(2)	31.4(10)
α_b	18.2(5)	20.8(5)	27.1(2)	33.4(1)
α_{33}	-7.5(2)	-11.8(3)	-25.4(2)	-40.5(1)
α_β	-10.6(2)	-13.5(3)	-21.2(1)	-29.0(4)
α_V	29.6(9)	29.0(6)	27.0(2)	24.3(7)
φ , град	21.4	28.2	37.9	42.4


Рис. 2. Термическое фазовое превращение (полиморфный переход) Cs_2SO_4 . Горизонтальными штриховыми линиями показана двухфазная область.

Рис. 3. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки Cs_2SO_4 от температуры. Вертикальными штриховыми линиями обозначена двухфазная область.

(появление новых неиндицируемых дифракционных пиков при отсутствии потерь массы на кривой термогравиметрии по данным [18]) происходит

полиморфный переход через двухфазную область в неизвестную модификацию $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ при температуре 600°C .

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки сульфата $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ показаны на рис. 4. Параметры a , c и β убывают с небольшими перегибами при температурах 320–400 °С в зависимости от параметра. А температурные

зависимости параметра b и объема возрастают с небольшими перегибами при температурах ~350 °С. Такие перегибы могут быть связаны с началом миграции катионов цезия по полостям каркаса кристаллической структуры (рис. 5).

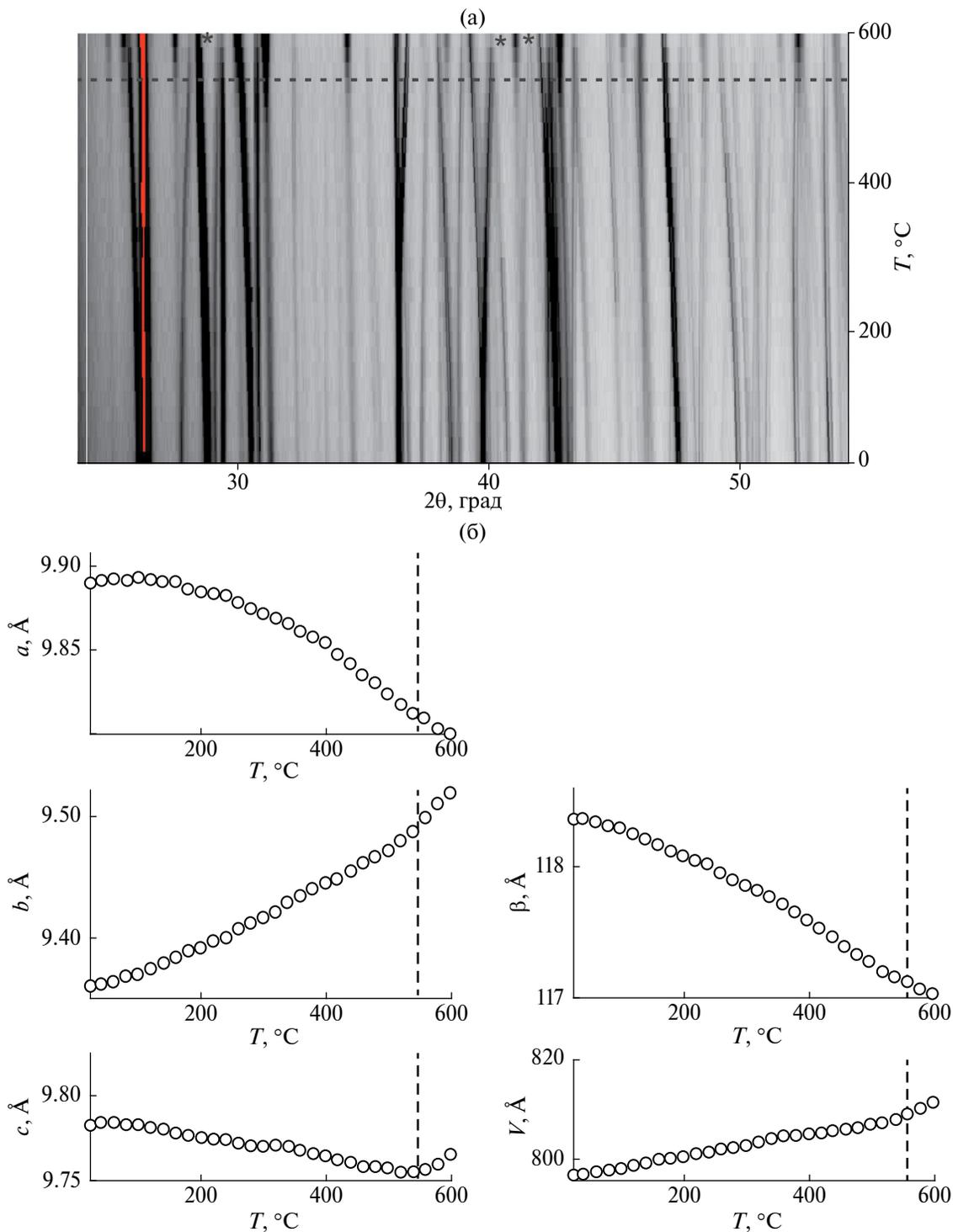


Рис. 4. Двумерная картина терморентгеновского эксперимента $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ (а). Звездочками отмечены некоторые пики, предположительно, высокотемпературного полиморфа $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ от температуры (б). За штриховой линией находится двухфазная область.

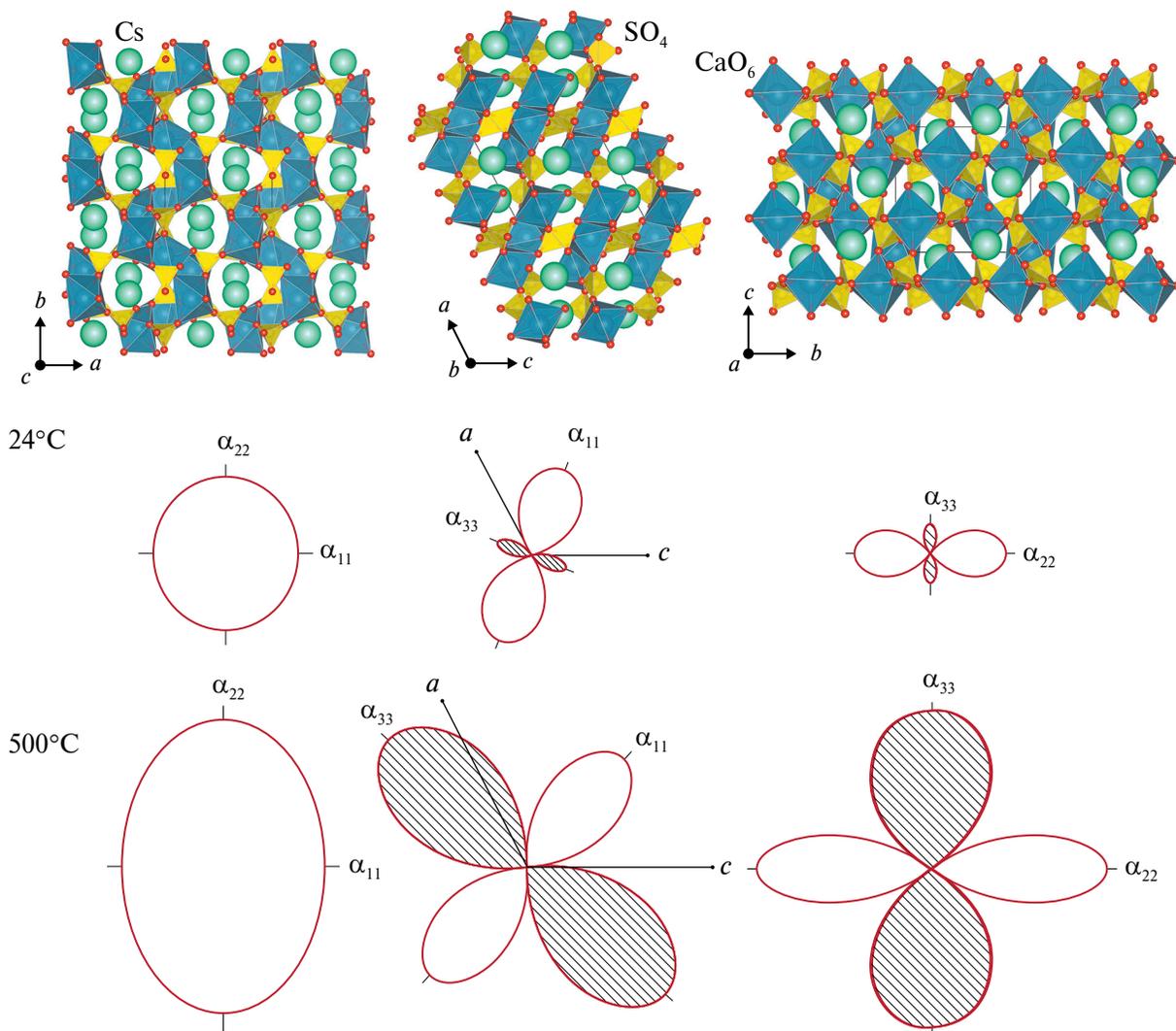


Рис. 5. Сопоставление сечений тензора термического расширения с кристаллической структурой $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ в проекциях ab , ac и bc . Мелкие шарики – атомы O. Заштрихованные области на сечениях фигуры тензора термического расширения означают области с отрицательным расширением.

*Кристаллическое строение
и термическое поведение Cs_2SO_4*

Согласно [15] кристаллическая структура $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ состоит из атомов Cs, заселяющих две кристаллографически независимые позиции, и изолированных тетраэдров SO_4 . Полиэдры Cs1O_9 связываются между собой по вершинам и граням, а с тетраэдрами SO_4 – через вершины и ребра. Полиэдры Cs2O_{10} с длинами связей 3.174–3.354 Å соединены друг с другом ребрами и гранями, а с тетраэдрами SO_4 они сочленяются по вершинам и граням. Номера позиций атомов Cs указаны так, чтобы показать преимущество с высокотемпературным полиморфом, который является архетипом для $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$. Небольшой разрыв в длинах связей позволяет рассмотреть координацию позиции Cs1 как 6 + 3 с длинами связей 3.065–3.185

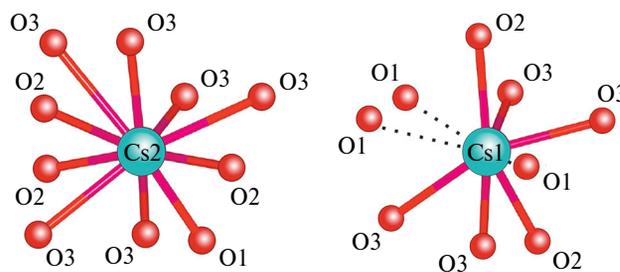


Рис. 6. Полиэдры Cs–O в кристаллической структуре $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$.

и 3.210–3.397 Å соответственно. Благодаря этому в структуре можно выделить фундаментальные структурные единицы $\text{Cs}(\text{SO}_4)_6$ (рис. 7), состоящие из искаженного октаэдра, окруженного шестью тетраэдрами SO_4 , если при рассмотрении

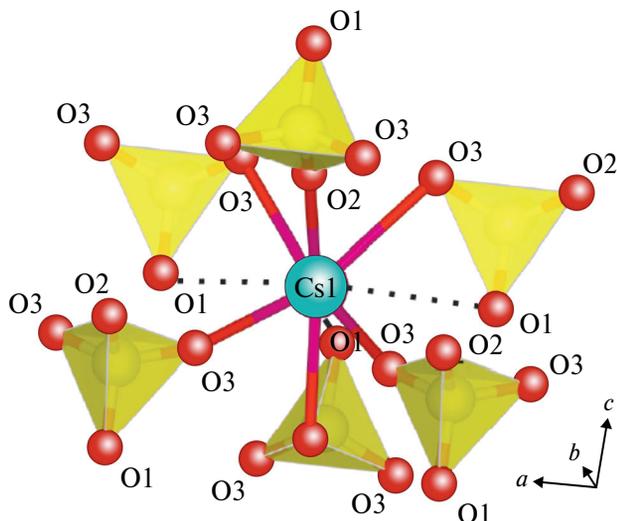


Рис. 7. Фундаментальные структурные единицы (микроблоки) $\text{Cs}(\text{SO}_4)_6$ в кристаллической структуре $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$.

полиэдра Cs отбросить три наиболее удаленные связи. Такие фундаментальные структурные единицы – “микроблоки” – сходны с предложенными в [25]. Эти микроблоки соединяются в кристаллической структуре $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ по граням искаженных

октаэдров CsO_6 , образуя гофрированные колонны, или стержни, вдоль оси c (рис. 8). Связываясь между собой вершинами тетраэдров SO_4 , микроблоки $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_6$ формируют смешанный каркас.

Поскольку при повышении температуры до 600°C происходит полиморфный переход $\beta \leftrightarrow \alpha$, необходимо рассмотреть, может ли преобладание полиморфного превращения при повышении температуры описать характер (анизотропию) его термического расширения. Такой подход применяли ранее при трактовке термического расширения ZrO_2 и TiO_2 [26], он заключается в том, что “характерные черты перестройки структуры при термическом превращении могут проявляться в термических деформациях (расширении) менее симметричной модификации”.

Кристаллическая структура $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ состоит из разупорядоченных тетраэдров SO_4 и атомов цезия, располагающихся в двух симметрично-независимых позициях Cs1 ($2a$) и Cs2 ($2d$). Атом цезия в позиции Cs1 окружен шестью разупорядоченными тетраэдрами и формирует фундаментальный строительный блок структуры, сходный с микроблоками, выведенными в [25]. Преобладание полиморфного превращения для данных структурных типов, в которых кристаллизуются β - и $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, была рассмотрена в

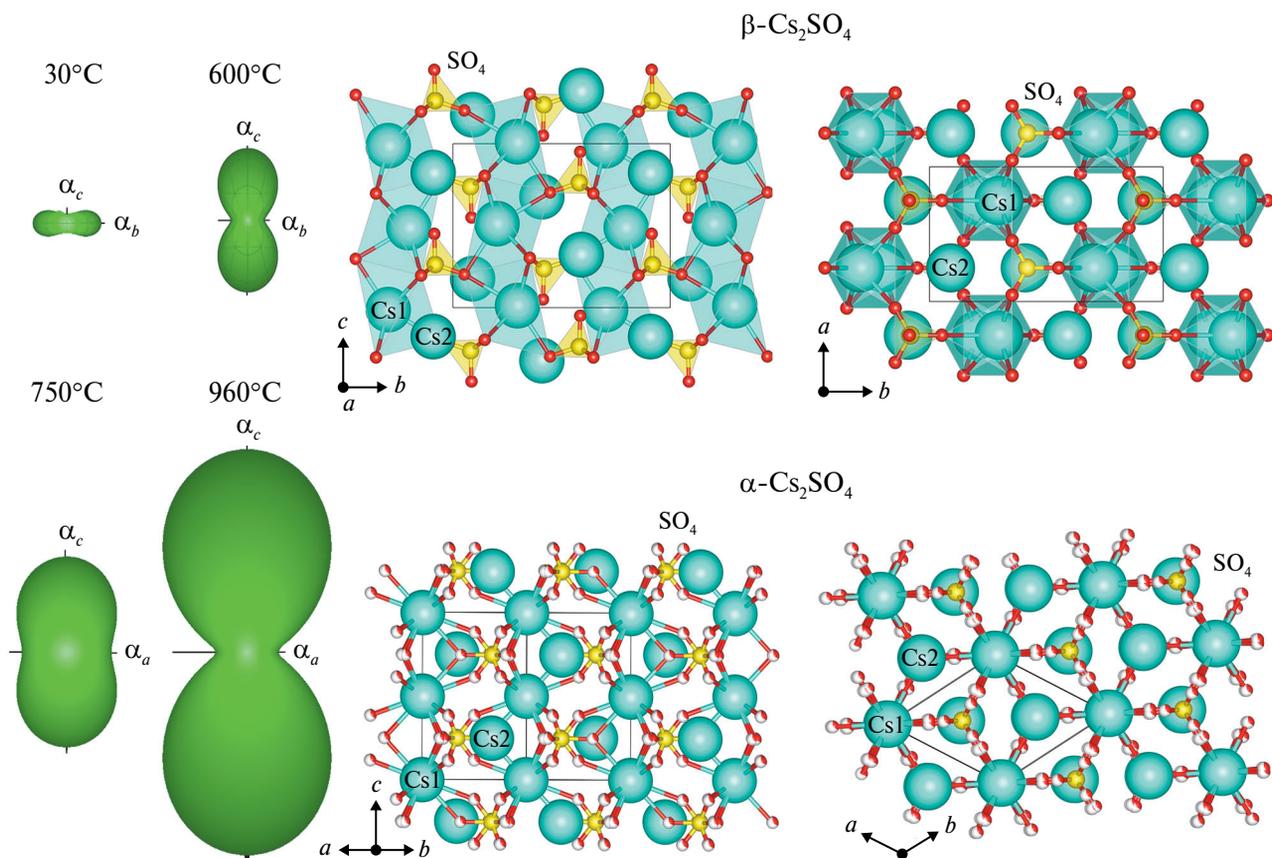


Рис. 8. Сопоставление фигуры тензора термического расширения с кристаллическими структурами Cs_2SO_4 . Одноцветные шарики обозначают позиции атомов O, а двухцветные – частично заселенные позиции атомов O.

[27] на примере β - и α - K_2SO_4 . Можно наблюдать, что с повышением температуры гофрированные колонны, или стержни, состоящие из микроблоков и вытянутые вдоль оси c , распрямляются за счет вращения тетраэдров SO_4 , и их гофрировка снимается (рис. 8). Симметрия координационного полиэдра Cs1 повышается от искаженного октаэдра до практически правильного октаэдра или двенадцативершинника в зависимости от заселенности позиций разупорядоченных атомов кислорода. Изменения степени гофрировки можно количественно оценить по изменению угла (Cs1—Cs1—Cs1) по известным структурным данным. При повышении температуры этот угол возрастает от $151.70(2)^\circ$ (при $25^\circ C$) до 180° ($600^\circ C$). Снятие гофрировки колонн, состоящих из микроблоков, проявляется в гораздо большем термическом расширении вдоль оси c в β - и α - $CaSO_4$ (рис. 8).

смешанный каркас, состоящий из тетраэдров SO_4 и октаэдров CaO_6 , связанных между собой ребрами. Соединение кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$. В структуре можно выделить слои в плоскости (111), которые, объединяясь, образуют каркас с туннелями вдоль оси a , в которых находятся катионы Cs (рис. 5). Полиэдры Cs могут быть описаны как восьмивершинники CsO_8 с длинами связей Cs—O в интервале $3.027(4)–3.355(6) \text{ \AA}$.

Максимальное положительное термическое расширение происходит вдоль направления α_b , а сильное отрицательное — вдоль большой диагонали параллелограмма ac . Вдоль малой диагонали параллелограмма ac термическое расширение практически такое же, как вдоль α_b (рис. 5). Такая анизотропия термического расширения в плоскости моноклинности свидетельствует о сдвиговых деформациях в кристаллической структуре [28, 29], которые вызваны шарнирными деформациями [30].

Слои (рис. 9а) сложены структурными единицами $Ca(SO_4)_6$, состоящими из октаэдра CaO_6 , связанного вершинами с шестью тетраэдрами SO_4 .

Кристаллическое строение и термическое поведение $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$

Кристаллическая структура $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$, расшифрованная в [11], может быть описана как

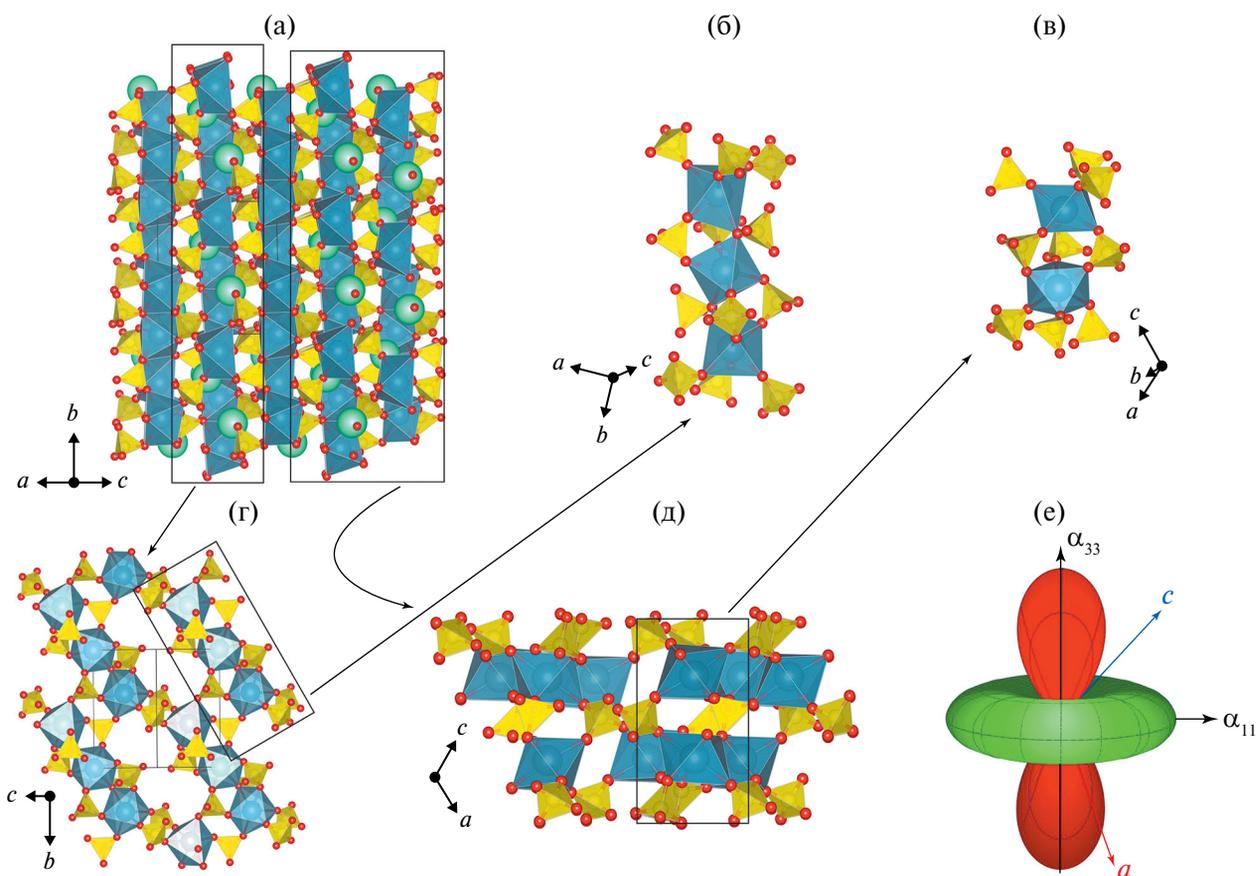


Рис. 9. Трактовка анизотропии термического расширения $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$ вплоть до резко отрицательного термического расширения: а — кристаллическая структура $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$, б — микроблоки, связанные в колонны через вершины октаэдров и общие тетраэдры SO_4 , в — микроблоки, связанные между собой тремя тетраэдрами, г — слои, состоящие из микроблоков, д — соединение слоев через микроблоки, связанных между собой тремя тетраэдрами, е — фигура тензора термического расширения (тороидальная область положительная, а гантелеобразная — отрицательная), сопоставленная с рис. д. Крупными и мелкими шариками обозначены атомы Cs и O соответственно, показаны тетраэдры SO_4 и октаэдры CaO_6 .

Эти структурные единицы также сходны с микроблоками $M(TO_4)_6$, выведенными в [25], и подробно разобраны в [27] на примере соединений Na_2SO_4 , $Na_3K(SO_4)_2$, $KNaSO_4$, $K_3Na(SO_4)_2$, $Na_4Ca(SO_4)_3$, $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ и Ca_2SiO_4 . В слое микроблоки соединяются в колонны через вершины октаэдров и общие тетраэдры SO_4 , состоящие из трех микроблоков (рис. 9б, 9г). Объединяясь по вершинам и ребрам тетраэдров SO_4 , эти колонны формируют слои с большими полостями, в которых располагаются катионы Cs. Слои, соединяясь друг с другом, также формируют колонны из двух микроблоков, связанных между собой через три тетраэдра (японский фонарь) (рис. 9в, 9д). Интересно отметить, что при рассмотрении усеченной координации катиона Cs можно также выделить микроблок $Cs(SO_4)_6$, что позволяет геометрически рассмотреть всю эту структуру как состоящую из микроблоков $M(TO_4)_6$, но в данном случае такое рассмотрение нецелесообразно для анализа прочностных свойств (термическое расширение).

В кристаллической структуре $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$, как и в $\beta-Cs_2SO_4$, колонны из микроблоков $M(TO_4)_6$ можно рассматривать как шарнирные единицы. Ребра $O-O$ тетраэдров SO_4 и грани октаэдров CaO_6 или CsO_6 – стороны шарнира, а атомы O образуют его углы. Схематическое изображение шарнира микроблока в терминах покачивающихся полиэдров показано на рис. 10. Некоторые углы $M-O-T$ увеличиваются (рис. 10, тупые углы), а некоторые уменьшаются (рис. 10, острые углы). Поэтому деформации этого шарнира сильно

анизотропны, что приводит к отрицательному термическому расширению вдоль оси z микроблока и положительному расширению вдоль осей x и y . С увеличением температуры возрастает гофрировка колонн, состоящих из двух микроблоков, связанных тремя тетраэдрами. Поэтому вдоль оси z данного микроблока термическое расширение отрицательно, а в направлениях, перпендикулярных ему, – положительно.

При такой трактовке термического расширения необходимо рассмотреть вопросы, за счет чего изменяются углы шарнира из микроблоков и какое расширение следует ожидать. Подобные микроблоки нередко слагают каркасы кристаллов различных сингоний, часто слагают колонны в тригональных и гексагональных кристаллических структурах, и такие структуры нередко проявляют отрицательное термическое расширение вплоть до отрицательного объемного или, наоборот, большое положительное расширение вплоть до $3 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [31].

Традиционно отрицательное термическое расширение в структурах, каркасы которых состоят из октаэдров и тетраэдров, связывают с большими термическими колебаниями (атомными смещениями) атомов кислорода, координированных двумя катионами, перпендикулярно длинам связей при условии, что в октаэдрических и тетраэдрических позициях находятся высокозарядные катионы [31]. При угле $M-O-T$, близком к 180° , вероятность подобных атомных смещений повышается, если атом кислорода координирован двумя катионами. Если в подобной структуре в октаэдрических позициях

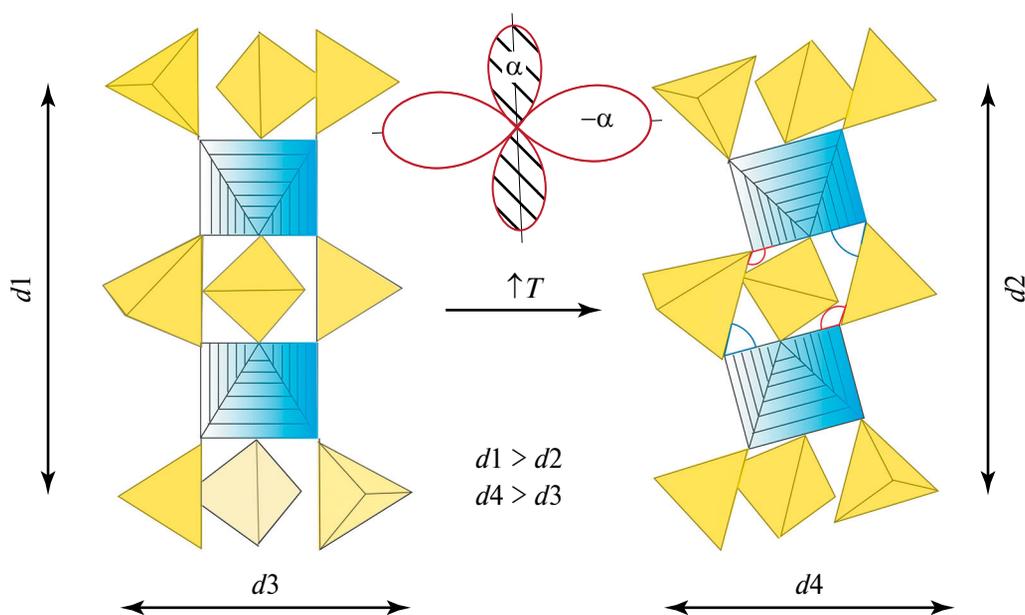


Рис. 10. Схематическое изображение шарнира на уровне микроблока (покачивающиеся полиэдры). Показаны октаэдры и тетраэдры, d_1 , d_2 , d_3 и d_4 – размеры этих структурных единиц в различных направлениях. Тупые углы возрастают, а острые уменьшаются. Заштрихованные области на сечении фигуры тензора термического расширения обозначают области с отрицательным термическим расширением.

находятся малозарядные катионы (например Cs^+), то расширение будет сильно положительным за счет увеличения длин связей в октаэдрах MO_6 и возможности вращения тетраэдров TO_4 .

Таким образом, если в октаэдрических и тетраэдрических позициях находятся высокозарядные катионы, а угол связи $M-O-T$ близок к 180° , то будет включаться шарнирный механизм покачивающихся полиэдров, который может привести к отрицательному термическому расширению. Например, гофрировка в колонне, состоящей из микроблоков, будет увеличиваться. Но если в октаэдрических позициях находятся низкозарядные катионы, то гофрировка в такой колонне из микроблоков будет сниматься, и расширение с большей вероятностью будет положительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено термическое поведение модификаций α -, β - Cs_2SO_4 и $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ в температурных интервалах 25–960 и 25–600°C. Выявлена преемственность полиморфного превращения Cs_2SO_4 , объясняющая характер и анизотропию термического расширения Cs_2SO_4 . Она заключается в том, что с повышением температуры гофрированные колонны, или стержни, в обеих модификациях состоящие из микроблоков $\text{Cs}(\text{SO}_4)_6$ и вытянутые вдоль оси c , распрямляются за счет вращения тетраэдров SO_4 , и их гофрировка снимается. Траектория анизотропии термического расширения $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ основана на механизме покачивающихся полиэдров, выявлена шарнирная деформация на уровне микроблоков $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, приводящая к большому отрицательному термическому расширению в направлении α_3 . Рассмотрены кристаллохимические причины изменения углов шарниров на уровне микроблоков.

Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-77-10066) с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu C., Wu T.H., Jiang X.X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 4138. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c00416>
2. Yang F., Huang L., Zhao X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 8131. <https://doi.org/10.1039/C9TC02180A>
3. Dong X., Huang L., Hu C. et al. // Angew. Chem. 2019. V. 131. P. 6598. <https://doi.org/10.1002/ange.201900637>
4. Chen K.C., Yang Y., Peng G. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 9900. <https://doi.org/10.1039/C9TC03105G>
5. Li Y., Liang F., Zhao S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 3833. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00138>
6. Tang H.X., Zhang Y.X., Zhuo C. et al. // Angew. Chem. 2019. V. 58. P. 3824. <https://doi.org/10.1002/anie.201813122>
7. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T. et al. // Science. 1996. V. 272. P. 90. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
8. Takenaka K. // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
9. Dang P., Yun X., Zhang Q. et al. // Light Sci. Appl. 2021. V. 10. P. 29. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00469-x>
10. Wang M., Wei M., Liang L. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 107. P. 107486.
11. Fang P., Tang W., Shen Y. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 126. <https://doi.org/10.3390/cryst12020126>
12. Ogg A. // Philos. Mag. 1928. V. 5. P. 354. <https://doi.org/10.1080/14786440208564474>
13. Taylor W., Boyer T. // Mem. Proc. Manchester. 1928. V. 72. P. 125.
14. Nord A.G. // Acta Chem. Scand. B. 1976. V. 30. P. 198. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.30a-0198>
15. Weber H.J., Schulz M., Schmitz S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 8543. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/44/025>
16. Tutton A.E. // Philos. Trans. Royal Soc. A. 1899. V. 192. P. 350. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0112>
17. Haussuhl V.S. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 839.
18. Плющев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 66. С. 1377.
19. Levin E.M., Benedict J.T., Sciarello J.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 8. P. 427.
20. Fischmeister H.F. // Monatsh. Chem. 1962. V. 93. P. 420. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
21. Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K. et al. // Rigaku J. 2010. V. 26. P. 10.
22. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 48.
23. Naruse H., Tanaka K., Morikawa H. et al. // Acta Cryst. B. 1987. V. 43. P. 143. <https://doi.org/10.1107/S010876818709815X>
24. Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A. et al. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 1643. <https://doi.org/10.1107/S0567740881006808>
25. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 3. С. 556.
26. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
27. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. // Phys. Chem. Miner. 2023. V. 50. P. 30. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6>

28. Филатов С.К. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Т. 111. № 4. С. 674.
29. Filatov S.K., Andrianova L.V., Bubnova R.S. // Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. № 4. P. 563. <https://doi.org/10.1002/crat.2170190421>
30. Sleight A.W. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 12. P. 2854. <https://doi.org/10.1021/ic980253h>
31. Sleight A.W. // Endeavour. 1995. V. 19. № 2. P. 64. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(95\)93586-4](https://doi.org/10.1016/0160-9327(95)93586-4)

THERMAL EVOLUTION AND CRYSTAL STRUCTURE FEATURES OF Cs_2SO_4 AND $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ SULFATES

A. P. Shablinskii^{a,b,*}, S. V. Demina^a, Y. P. Biryukov^a, R. S. Bubnova^a,
M. G. Krzhizhanovskaya^c, S. K. Filatov^c

^aNational Research Center «Kurchatov Institute», Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov, Grebenchikov Institute of Silicate Chemistry, Makarova Emb. 2, 199034, St. Petersburg, Russia

^bSt. Petersburg Electrotechnical University, Prof. Popova Str. 5, 197022, St. Petersburg, Russia

^cSt. Petersburg State University, University Emb. 7/9, 199034, St. Petersburg, Russia

*E-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Abstract. For the first time, the thermal expansion of two modifications of α - and β - Cs_2SO_4 , as well as the compound $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$, was studied by the high-temperature powder X-ray diffraction method in the temperature ranges of 25–960 and 25–540°C, respectively. β - Cs_2SO_4 transforms into the high-temperature α - $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$ modification through a two-phase region – in the range of 600–750°C. The thermal expansion of all the studied phases is sharply anisotropic: $\alpha_a = 37.3(10)$, $\alpha_b = 36.2(4)$, $\alpha_c = 12(5)$, $\alpha_V = 85.1(5)$ at 30°C for β - Cs_2SO_4 ; $\alpha_a = 55(5)$, $\alpha_c = 115(9)$, $\alpha_V = 224(12) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ at 750°C for α - Cs_2SO_4 . The thermal expansion coefficients for $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ are: $\alpha_{11} = 18.8(5)$, $\alpha_b = 18.2(5)$, $\alpha_{33} = -7.5(2)$, $\alpha\beta = -10.6(2)$, $\alpha_V = 29.6(9) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ at 25°C. The inheritance of the polymorphic transformation of Cs_2SO_4 is shown, consisting in the fact that with an increase in temperature, the corrugated columns or rods elongated along the c axis in both modifications, consisting of $\text{Cs}(\text{SO}_4)_6$ microblocks, straighten due to the rotation of SO_4 tetrahedra. The interpretation of the anisotropy of the thermal expansion of $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ is based on the mechanism of rocking polyhedra, a hinge deformation at the level of $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ microblocks is revealed, leading to a large negative thermal expansion in the α_{33} direction.