

# Непрямой неэлектростатический механизм протон-протонного взаимодействия и протон-решеточная связь в сегнетоэлектриках типа $\text{KN}_2\text{PO}_4$

© А.А. Левин, С.П. Долин, Т.Ю. Михайлова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: levin@igic.ras.ru

Показано, что механизм, предложенный ранее для эффективного взаимодействия протонов в сегнетоэлектриках  $\text{MН}_2\text{АО}_4$  типа  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP), пригоден для описания протон-решеточной связи. Полученное выражение для полного гамильтониана связанной протон-решеточной системы наряду с одномоновым приближением допускает также учет нескольких мод, участвующих в сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Применение предложенного подхода проиллюстрировано на примере численной оценки влияния протон-решеточной связи на критическую температуру  $T_c$  сегнетоэлектрического фазового перехода в KDP и дейтерированной KDP.

Работа поддержана РФФИ (грант № 11-03-00349).

## 1. Введение

Исследование молекулярных механизмов формирования свойств Н-связанных сегнетоэлектриков (СЭ) в рамках псевдоспинового гамильтониана с тунелированием [1]

$$H = -\Omega \sum_i \sigma_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (1)$$

либо без такового

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z$$

предполагает в каждом случае понимание природы эффективного взаимодействия протонов, описываемого параметрами Изинга  $J_{ij}$ . Неэмпирические расчеты для СЭ [2,3] показывают, что прямой электростатический механизм I, основанный на учете взаимодействия протонов как реверсируемых диполей [1], приводит к величине  $J_{ij}$  порядка 10 К. Непрямой электростатический механизм II, учитывающий перераспределение заряда по неводородному каркасу кристалла при переносе протонов, увеличивает  $J_{ij}$  примерно до 100 К, что все еще недостаточно [4] для адекватного описания сегнетоэлектрических свойств  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP). На модельном уровне к такому описанию можно прийти на основе непрямого неэлектростатического механизма III формирования  $J_{ij}$  [5,6].

## 2. Непрямой неэлектростатический механизм

Этот механизм легко сформулировать [5,6], рассматривая зависимость нижней поверхности адиабатического потенциала для основной структурообразующей единицы кристаллов типа KDP —  $\text{АО}_4$ -тетраэдра — от положения ближайших к нему четырех протонов Н-связей.

В таких СЭ каждый протон может занимать две позиции на Н-связи  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O} \leftrightarrow \text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ , соединяющей соседние  $\text{АО}_4$ -тетраэдры (рис. 1). Соответственно атомы О в каждом тетраэдре (как и во всей решетке) могут находиться в двух состояниях —  $\text{O}(-)$  или  $\text{O}(\dots)$  — в зависимости от характера их связи с ближайшим атомом Н. Тогда в рамках теории возмущений второго порядка вид искомой (гипер)поверхности  $E(Q)$  описывается формулой

$$E(Q) = S_0 + \frac{1}{2} \sum_v k_v Q_v^2 - 2 \sum_{n,m} \frac{S_{n,m}^2}{\omega_{nm}} - 4 \sum_v \sum_{n,m} \frac{S_{nm} A_{nm}^v}{\omega_{nm}} Q_v. \quad (2)$$

Здесь  $Q_v$  — нормальные координаты (или координаты симметрии), отвечающие смещениям атомов кислорода

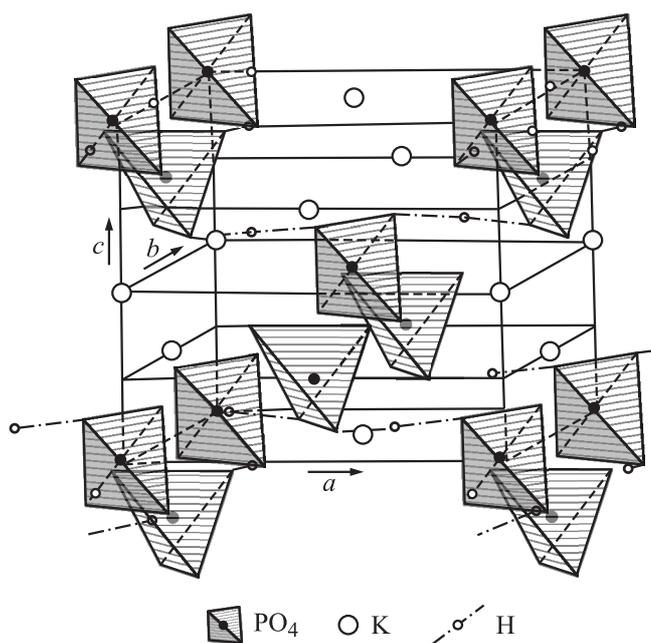


Рис. 1. Структура KDP.

выбранного АО<sub>4</sub>-тетраэдра,  $k_v$  и  $A_{nm}^v$  — его силовые постоянные и орбитальные вибронные константы [7], индексы  $n, m$  отмечают занятые ( $n$ ) и вакантные ( $m$ ) молекулярные орбитали (МО) тетраэдра,  $\omega_{nm}$  — энергетические щели между ними. Через  $S_{nm}$  обозначены матричные элементы оператора замещения [5,6]. Последний описывает замену атомами O(-) и O(...) атомов кислорода гипотетической „протофазы“ с атомами Н в центре Н-связей, действует на МО и ведет к деформации первоначально невозмущенного АО<sub>4</sub>-тетраэдра. При этом зависимость (2) энергии  $E$  и геометрии АО<sub>4</sub>-тетраэдра от четырех соседних протонов можно формально трактовать в терминах эффективного парного взаимодействия этих протонов, которое описывается параметрами типа параметров Изинга  $U$  и  $V$ , хотя и не сводится к электростатическим силам [5,6].

### 3. Взаимодействующие тетраэдры в решетке

Суммирование по решетке функций  $E(Q)$  вида (2) в точках их минимумов

$$Q_v^f = \frac{4}{k_v} \sum_{n,m} \frac{S_{nm} A_{nm}^v}{\omega_{nm}} \quad (3)$$

приводит (в статическом приближении [8]) к гамильтониану  $H$  кристалла, отвечающему суммарной „внутренней“ потенциальной энергии его АО<sub>4</sub>-тетраэдров ( $t$ ), зависящей от распределения протонов на водородных связях между тетраэдрами. Этот гамильтониан, где индексы нумеруют тетраэдры ( $t$ ), колебательные моды ( $v$ ) и псевдоспиновые переменные ( $\alpha, \beta$ ), имеет вид

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{t,\alpha\neq\beta} J_{t,\alpha\beta} \sigma_{t\alpha}^z \sigma_{t\beta}^z + \frac{1}{2} \sum_{tv} k_{tv} (Q_{tv}^f)^2 - \sum_{tv\alpha} K_{tv\alpha} Q_{tv}^f \sigma_{t\alpha}^z \quad (4)$$

и сходен с предложенным в [9] локальным представлением гамильтониана связанной протон-решеточной системы для KDP и его аналогов, в которых деформация АО<sub>4</sub>-тетраэдров описывается единственной модой в виде смещения атома А относительно центра тетраэдра вдоль полярной оси (ось  $z$ ). Однако, как видно из (3), использование принятого нами механизма III протон-протонной связи допускает участие в деформации любого АО<sub>4</sub>-тетраэдра нескольких колебательных мод, тип и количество которых определяются условием необращения в нуль правой части формулы (3) при учете одновременно симметрии мод и симметрии МО тетраэдра АО<sub>4</sub> в протофазе (рис. 2). К примеру, учет для тетраэдра только граничных МО  $b$  (симметрия  $b$ ) и  $a^*$  (симметрия  $a$ ) допускает искажение тетраэдра лишь с участием мод  $b$ -симметрии.

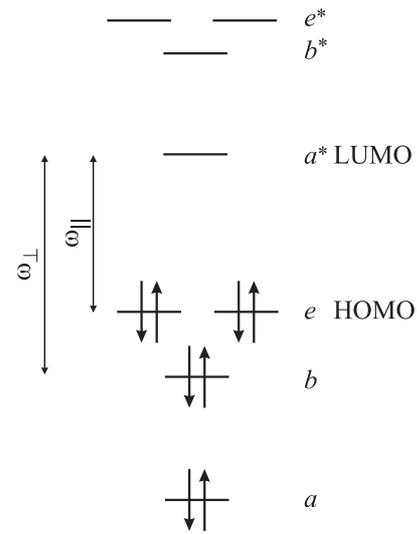


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей АО<sub>4</sub>-тетраэдра в протофазе.

### 4. Влияние протон-решеточной связи на $T_c$

Наконец, для возможно более простой демонстрации расчетов термодинамики KDP и дейтерированного KDP (DKDP) в рамках механизма III обратимся к одномодовому приближению. Будем считать, что модой, деформирующей АО<sub>4</sub>-тетраэдры при СЭ переходе, является упомянутая выше мода  $b$ -симметрии, которую обозначим как  $Q_{\perp}^f$  (сдвиг атомов А перпендикулярно плоскости  $xy$ ). Тогда в согласии с [9] изменение  $T_c - \Delta T_c$  — определяется добавкой  $\Delta J_0$  к параметру молекулярного поля  $J_0$ . Она равна  $K_0^2/k_A$  при выборе для псевдоспиновых переменных  $\sigma_{t\alpha}^z$  значений  $+1, -1$ , где  $k_A$  — силовая константа для смещений центрального атома А (в данном случае фосфора) в тетраэдре АО<sub>4</sub> из центра тетраэдра вдоль полярной оси, а значение  $K_0$  равно сумме четырех констант  $K_{tv\alpha}$  для произвольного АО<sub>4</sub>-тетраэдра  $t$  в СЭ-фазе кристалла (см. (4)). Таким образом, для нахождения  $\Delta T_c$  достаточно знать  $k_A$  и  $K_0$ , из которых первую константу можно рассчитать стандартным способом.

Одновременно из механизма III в приближении граничных МО  $b, a^*$  следует формула

$$K_0 = -2c_a l_b |\Delta\alpha| \frac{A_{\perp}}{\omega_{\perp}}, \quad (5)$$

выражающая  $K_0$  в терминах электронной структуры KDP/DKDP и орбитальных вибронных констант АО<sub>4</sub>-тетраэдров (конкретно здесь  $c_a, l_b$  — коэффициенты атомных  $\sigma$ -орбиталей кислорода в МО  $a^*, b$ ;  $\omega_{\perp}$  — энергетическая щель  $b-a^*$ ;  $2|\Delta\alpha|$  — разность между энергиями  $\sigma$ -орбиталей атомов O(-) и O(...), участвующих в связях P-O;  $A_{\perp}$  — орбитальная вибронная константа PO<sub>4</sub>-тетраэдра). Таким образом, в отличие от [9],  $K_0$  в принципе тоже можно оценить методами

квантовой химии. Отметим, что последнее заключение относится и к константам  $K_{iv\alpha}$  в (4), поскольку в принятом нами приближении для связи протонов с решеткой учитывались взаимодействия  $AO_4$ -тетраэдров только с четырьмя ближайшими водородными атомами, что ведет к независимости констант  $K_{iv\alpha}$  от  $\alpha$ , т.е. к выполнению равенств  $K_{iv\alpha} = (1/4)K_0$ .

## 5. Численная оценка $\Delta T_c$

При оценке  $\Delta T_c$  мы применяли значение  $k_A = 3 \text{ mдин/Å}$ , взятое как наиболее приемлемое из неэмпирических расчетов (SCF + MP2, базис 6-311 + +G(2d, 2p)) молекулярных ионов  $PO_4^{3-}$ ,  $H_2PO_4^{1-}$  и  $H_4PO_4^{1+}$ , а для нахождения  $K_0$  служило соотношение, эквивалентное (5) ввиду наличия формулы (3),

$$K_0 = -2Q_{\perp}^f k_A. \quad (6)$$

Применение (6) существенно упрощает задачу, так как вместо громоздких расчетов позволяет использовать экспериментальные (нейтронографические) данные [10] по геометрии  $AO_4$ -тетраэдров в KDP и DKDP, полученные выше и ниже точки СЭ-перехода. Оцененные подобным путем значения  $\Delta T_c$  составляют в среднем около 700 К для KDP и 1100 К для DKDP. Эти величины, по-видимому, указывают на заметный вклад протон-решеточной связи в наблюдаемые значения  $T_c$ , хотя, конечно, они сильно завышены как из-за примененного при численной оценке  $\Delta T_c$  метода молекулярного поля [9], не приспособленного для получения количественных результатов, так, вероятно, и вследствие одномодового приближения (о чем свидетельствуют предварительные результаты его замены трехмодовой моделью с модами симметрии  $b$  и  $e$ ).

## Список литературы

- [1] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, Физматлит, М. (1995). 301 с.
- [2] A.A. Levin, S.P. Dolin. J. Mol. Struct. **552**, 39 (2000).
- [3] A.A. Levin, S.P. Dolin, T.Yu. Mikhailova, N.I. Kirillova. J. Mol. Liq. **106**, 223 (2003).
- [4] С.П. Долин, А.А. Левин, Т.Ю. Михайлова. ФТТ. **51**, 1427 (2009).
- [5] A.A. Levin, S.P. Dolin. J. Phys. Chem. **100**, 6258 (1996).
- [6] A.A. Levin, P.N. D'yachkov. Heteroligand Molecular systems. Taylor&Francis, London–N. Y. (2002). 271 p.
- [7] И.Б. Берсукер. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). 344 с.
- [8] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Физматлит, Наука, М. (1973). 328 с.
- [9] R. Blinc, B. Žekš. J. Phys. C **15**, 4661 (1982).
- [10] R.J. Nelmes, Z. Tun, W.F. Kuhs. ferroelectrics **71**, 125 (1987).