

13,06

## Поверхность потенциальной энергии и уровни энергии для валентных ОН-колебаний в сегнетоэлектрике $\text{KN}_2\text{PO}_4$ из первопринципных расчетов

© В.А. Абалмасов

Институт математики им. С.Л. Соболева,  
Новосибирск, Россия

E-mail: v.a.abalmasov@math.nsc.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 10 декабря 2025 г.

Принята к публикации 10 декабря 2025 г.

Сегнетоэлектрики с водородной связью отличаются двумя устойчивыми положениями атома водорода вдоль связи, соответствующими разным знакам сегнетоэлектрической поляризации. В данной работе поверхность потенциальной энергии для атома водорода вдоль водородной связи в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) рассчитывается с помощью теории функционала плотности (DFT) при фиксированных положениях других атомов решетки, соответствующих сегнетоэлектрической фазе. Данный потенциал имеет один минимум и сильно асимметричен для моды  $A_1$ , в отличие от двухъямного потенциала, рассчитанного при отрелаксированных положениях атомов решетки. Энергия возбуждения для атомов водорода в этом потенциале близка к частотам валентных ОН-колебаний, полученным с помощью DFT в гармоническом приближении, достаточность которого для легких атомов, однако, заранее не очевидна. В результате при дейтерировании частоты изменяются аналогичным образом, что согласуется с экспериментальными данными. В то же время, частоты валентных ОН-колебаний смягчаются под давлением, что весьма необычно и отражает наличие двух устойчивых положений протона вдоль связи. Данные результаты могут быть применимы и к другим материалам с водородными связями.

**Ключевые слова:** водородные связи, валентные ОН-колебания, поверхность потенциальной энергии, сегнетоэлектрики,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62424.8772-25

### 1. Введение

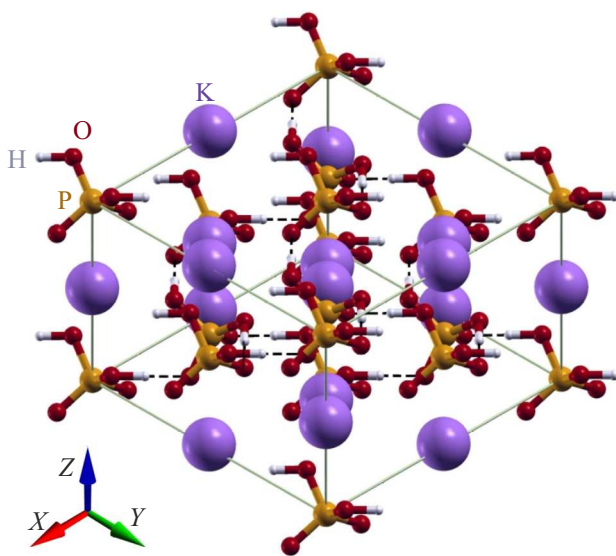
Водородные связи широко распространены в природе, они связывают атомы в самых разных веществах — от воды до сложных органических молекул [1,2]. Если связаны идентичные атомы, например два атома кислорода, и взаимодействие с другими атомами не принимается во внимание, поверхность потенциальной энергии атома водорода вдоль связи симметрична относительно центра связи О–Н...О. В зависимости от длины связи  $R_{\text{OO}}$  (т.е. расстояния между двумя атомами кислорода) потенциал имеет один или два минимума [3]. Последний случай соответствует сегнетоэлектрикам с водородной связью, имеющим сравнительно большие значения  $R_{\text{OO}} \approx 2.5 \text{ \AA}$ , и одним из наиболее известных примеров является  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP), который широко используется для управления и модуляции частоты лазерного излучения в оптоэлектронных приборах [4,5].

В параэлектрической (ПЭ) фазе с пространственной группой симметрии  $I42d$  ( $D_{2d}^{12}$ ) [6], которая в KDP находится выше температуры фазового перехода  $T_c = 122 \text{ K}$ , протоны (ядра атомов водорода) распределены случайным образом с равной вероятностью между двумя положениями вдоль водородной связи, лежащей в плоскостях  $xy$  [6]. В сегнетоэлектрической (СЭ) фазе с пространственной группой симметрии  $Fdd2$  ( $C_{2v}^{19}$ ) все

протоны занимают только те положения, которые находятся ближе к верхним (или нижним) атомам кислорода фосфатных тетраэдров, тогда как атомы К, Р и О смещены вдоль оси  $z$ , что приводит к макроскопической поляризации, направленной вверх (или вниз) [6,7], см. рис. 1.

Частоты водородных мод в KDP выше частот других оптических фононов из-за малой массы атома водорода. Существует общепринятое мнение, что две узкие полосы с частотами (или, точнее, волновыми числами)  $1000$  и  $1300 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют деформационным ОН-колебаниям вне и в плоскости (водородных связей), соответственно [8]. В диапазоне валентных ОН-колебаний отчетливо видны три широкие полосы, полученные с помощью инфракрасной (ИК) [9–13], комбинационного рассеяния (КР) света [8,14–16] и нейтронной спектроскопии [17–20] на частотах около  $1800$ ,  $2400$  и  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . Природа этого триплета, типичного для многих материалов с водородными связями, обычно приписывается резонансу Ферми основных валентных ОН-колебаний и обертонов и комбинаций деформационных ОН-колебаний [21,22], вклад которых в экспериментальные линии можно попытаться определить по зависимости от давления [20].

Первоначально предполагалось, что расщепление полосы  $2400\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$  обусловлено туннелированием протона (или дейтрона), и потенциал водородной связи



**Рис. 1.** Условная элементарная ячейка кристалла KDP в сегнетофазе. Большая фиолетовая, маленькая белая, средняя оранжевая и красная сферы представляют атомы К, Н, Р и О соответственно. Черные пунктирные линии соответствуют водородным связям между двумя соседними атомами кислорода в плоскости  $xy$ .

был аппроксимирован симметричным двойным гармоническим потенциалом [9]. Эта идея получила дальнейшее развитие с использованием более реалистичного двойного потенциала Морзе вдоль водородной связи, параметры которого были получены из наилучшего соответствия с имеющимся спектроскопическими данными [7,23–26]. Однако этот подход не может объяснить, почему расщепление существует также и в СЭ фазе, где нет туннелирования протонов, а также отсутствие сильной температурной зависимости интенсивности этих мод [24]. Расщепление также приписывали возможной асимметрии самого потенциала водородной связи [10,27], в то время как более экзотическое и, возможно, менее вероятное объяснение предполагает туннелирование протонов между связями [28,29]. Также рассматривалась связь движения протона вдоль водородной связи с электрическими дипольными моментами искаженных тетраэдров  $PO_4$ , приводящая к асимметричному потенциалу для протонов вдоль связи [30–32].

Позже параметры двухъямного потенциала были рассчитаны с использованием теории функционала плотности (DFT) [33–40]. Однако этот потенциал не использовался для расчета частот валентных ОН-колебаний. Вместо этого частоты оптических фононов рассчитывались с использованием теории возмущений функционала плотности (DFPT) [20] или комбинации DFT и метода замороженных фононов [41–43]. Полученные частоты валентных ОН-колебаний оказываются близкими к двум верхним полосам из трех измеренных в экспериментах [8–20] и приведенных выше. В то же время в этих расчетах все колебания атомов рассматриваются только

в гармоническом приближении, что может быть недостаточно для легких ядер атомов водорода, имеющих сравнительно большую квантовую длину локализации.

В данной работе мы рассчитываем поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для валентных ОН-колебаний в KDP при фиксированных положениях всех остальных атомов решетки, используя DFT. Такой подход близок к стандартному расчету фононных мод в рамках DFT, но позволяет учесть ангармонические эффекты, которые должны быть существенными для валентных ОН-колебаний. Мы показываем, что, несмотря на асимметрию полученного таким образом одноямного потенциала, низколежащие уровни энергии в нем близки к уровням энергии в его гармоническом приближении и, таким образом, масштабируются аналогичным образом при дейтерировании. В то же время соответствующие частоты фононов смягчаются с давлением, что отражает наличие симметричной двухъямной ППЭ в случае отрелаксированной решетки.

## 2. Первопринципные расчеты

Первопринципные (*ab initio*) вычисления были выполнены с использованием пакета Quantum Espresso (QE) [44,45]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) Perdew *et al.* (PBE) [46]. Возможно менее точное, приближение локальной плотности (LDA) использовалось только для вычисления КР (рамановской) активности, которую невозможно получить с GGA в QE. Валентные электроны были представлены псевдопотенциалами проекторно-присоединенных волн (PAW), а интегральная выборка по зоне Бриллюэна (ЗБ)  $4 \times 4 \times 4$  была выполнена с помощью сетки  $k$ -точек по схеме Монкхорста–Пака [47], что оказалось достаточным для получения сходящихся результатов. Энергия обрезания для структурной оптимизации и энергетических расчетов составляла 800 eV. Орторомбическая кристаллическая структура СЭ фазы при нулевой температуре с пространственной группой  $Fdd2 (C_{2v}^{19})$  и двумя формульными единицами в примитивной ячейке была оптимизирована с сохранением симметрии кристалла. В качестве начальных значений координат атомов были использованы позиции Вайкоффа из работы [48] (см. табл. П1). Полученные параметры решетки и водородной связи (см. табл. П2) близки к значениям из изначальных вычислений [41], полученным с помощью QE для того же обменно-корреляционного функционала PBE, и являются одними из наиболее близких к экспериментальным данным [6] среди рассчитанных с использованием различных программных пакетов и функционалов [41]. Оптимизированные значения положений атомов примитивной ячейки приведены в табл. П3. Разумное варьирование параметров обрезания энергии при вычислении, равно как использование более плотной сетки  $k$ -точек и других начальных положений атомов до оптимизации решетки, меняют итоговые структурные параметры и частоты фононов только на уровне долей процента.

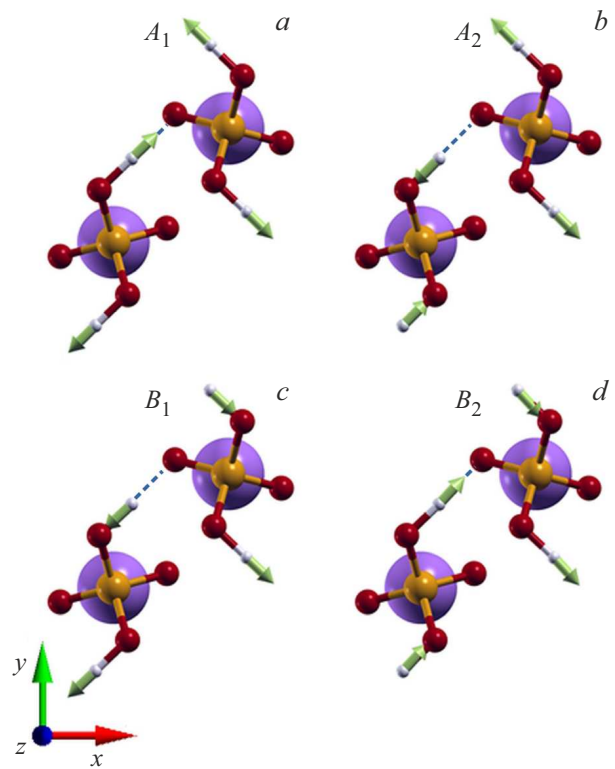
### 3. Результаты и обсуждение

Мы вычисляем частоты мод валентных ОН-колебаний в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) (см. таблицу) и соответствующие смещения атомов (рис. 2), используя метод DFPT, реализованный в рамках QE. Рассчитанные частоты валентных ОН-колебаний лежат в диапазоне 2230–2440  $\text{cm}^{-1}$  (в GGA) в зависимости от их симметрии и вектора распространения (см. таблицу), что близко к значениям, полученным в работах [42,43]. Для вычисления частоты продольных колебаний  $\nu_{\text{LO}}$  вычисляется тензор диэлектрической проницаемости и эффективные заряды Борна, а затем вычисляется частота фонона при малом волновом векторе в направлении поляризации фонона. В случае LDA частоты поперечных оптических (ТО) фононов ниже, однако частоты продольных оптических (LO) фононов такие же, как в случае GGA. Заметим, что моды валентных ОН-колебаний  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$  (рис. 2) сохраняют значение заряда протона на фосфатном тетраэдре при любом смещении атомов. Мода  $A_2$ , которая при больших смещениях атомов соответствует образованию высокоэнергетического дефекта Такаги [38], изменила бы этот заряд на два заряда протона. Это может объяснить ее значительно более высокую частоту. Мода  $A_1$  соответствует движению атомов водорода в сегнетоэлектрической мягкой моде.

Аналогичные расчеты фононного спектра в СЭ фазе водяного льда XI, в котором моды валентных ОН-колебаний, как известно, находятся в диапазоне 3100–3400  $\text{cm}^{-1}$  [49–51], дают частоты ниже примерно на 150  $\text{cm}^{-1}$ , что может быть связано с функционалом PBE, который мы использовали, по сравнению с расчетами с функционалами RPBE [51], PBE0 [52] и meta-GGA [53]. Учитывая это, можно ожидать, что рассчитанные частоты в KDP в таблице могут быть увеличены на те же 150  $\text{cm}^{-1}$ , что приблизит их к двум верхним полосам фононного триплета, наблюдаемого экспериментально [8–20], частоты которого указаны выше. В то же время непосредственное сравнение частот мод валентных ОН-колебаний (таблица) с экспериментальными данными, где соответствующие полосы очень широкие, затруднительно.

Частоты (в единицах  $\text{cm}^{-1}$ ) поперечной ( $\nu_{\text{TO}}$ ) и продольной ( $\nu_{\text{LO}}$ ) ОН-валентных мод в центре ЗБ вместе с их ИК и КР активностью (в единицах  $\text{D}^2 \text{Å}^{-2} \text{amu}^{-1}$  и  $\text{Å}^4 \text{amu}^{-1}$  соответственно), рассчитанные из первых принципов (*ab initio*) в двух приближениях, GGA и LDA. Мода  $A_1$  поляризована вдоль оси  $z$ ,  $B_1$  — вдоль оси  $y$ ,  $B_2$  — вдоль оси  $x$  [13]. Мода  $A_2$  не активна в ИК-спектрах

Mode	GGA			LDA			
	$\nu_{\text{TO}}$	$\nu_{\text{LO}}$	IR	$\nu_{\text{TO}}$	$\nu_{\text{LO}}$	IR	Raman
$B_2$	2232	2428	190	2063	2415	239	7.0
$B_1$	2234	2439	199	2067	2411	232	6.5
$A_1$	2237	2253	14	2057	2074	10	4.8
$A_2$	2414	2414	—	2253	2253	—	0.0003



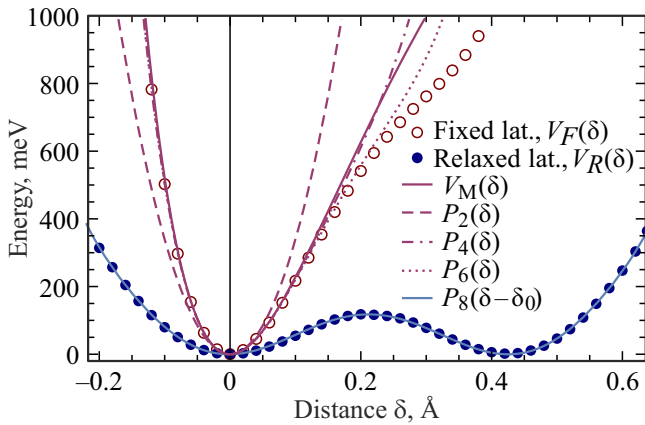
**Рис. 2.** Рассчитанные из первых принципов (*ab initio*) моды валентных ОН-колебаний в соответствии с их неприводимыми представлениями. Большая фиолетовая, маленькая белая, средняя оранжевая и красная сферы представляют атомы К, Н, Р и О соответственно, входящие в примитивную ячейку. Стрелки показывают соответствующие смещения атомов. Пунктирные линии обозначают водородную связь.

Отметим, что все протоны, движущиеся в моде  $A_1$ , испытывают один и тот же потенциальный ландшафт при любом их смещении (см. рис. 2), тогда как в модах  $B_1$ ,  $B_2$  и  $A_2$  это справедливо только в гармоническом приближении. Поэтому мы строим ППЭ прежде всего для моды  $A_1$ . Для этого мы перемещаем четыре атома водорода в элементарной ячейке вдоль вектора  $\mathbf{R}_{\text{OH}}$ , соединяющего ковалентно связанные атомы кислорода и водорода. Этот вектор практически совпадает с векторами смещения протонов в модах валентных ОН-колебаний, тогда как смещения других атомов в них пренебрежимо малы (см. рис. П1 и табл. П4). Это является следствием большой разности масс между атомом водорода и остальными атомами решетки.

При релаксации решетки в каждом положении протонов  $\delta$  вдоль водородной связи мы получаем двухъямный потенциал  $V_R(\delta)$ , который хорошо аппроксимируется многочленом восьмого порядка

$$P_8(\delta - \delta_0) = \sum_{k=0}^4 c_k (\delta - \delta_0)^{2k}$$

с расстоянием между двумя минимумами  $2\delta_0 \approx 0.424 \text{ Å}$ , см. рис. 3 (коэффициенты многочлена представлены



**Рис. 3.** Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для четырех атомов водорода, движущихся в соответствии с модой  $A_1$  валентных ОН-колебаний при положении остальных атомов решетки фиксированных в СЭ фазе (пустые сиреневые кружки) и отрелаксированных при каждом положении протонов (заполненные синие кружки). ППЭ при фиксированной решетке  $V_F(\delta)$  используется для нахождения центральных разностей  $k$ -го порядка для аппроксимации производных  $f^{(k)}$  при  $\delta = 0$ , а затем вычисления потенциала Морзе  $V_M(\delta)$  (сплошная сиреневая линия) и многочленов Тейлора  $P_n(\delta)$  при  $n = 2, 4$  и  $6$  (сиреневая штриховая, штрихпунктирная и пунктирная линии соответственно). ППЭ при отрелаксированной решетке  $V_R(\delta)$  хорошо описывается многочленом восьмого порядка  $P_8(\delta - \delta_0)$  с  $\delta_0 = 0, 212 \text{ \AA}$  (синяя сплошная линия).

в табл. П5). Высота потенциального барьера составляет  $V_0 \approx 118 \text{ meV}$  на элементарную ячейку (т.е. на четыре атома водорода), что близко к значению около  $50 \text{ meV/KH}_2\text{PO}_4$ , полученному в работе [36,37].

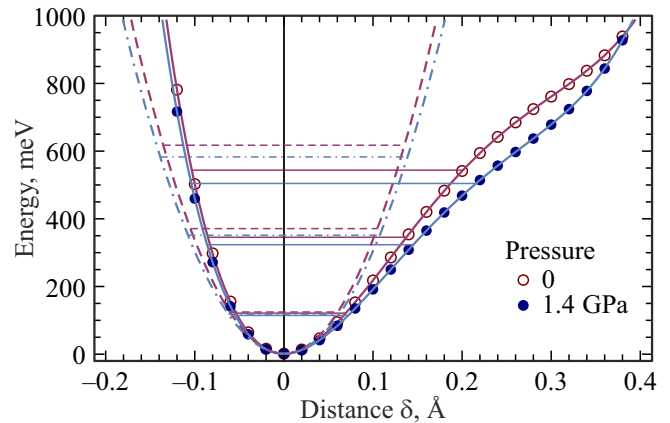
В случае решетки, фиксированной в положении СЭ фазы, что соответствует  $\delta = 0$ , ППЭ  $V_F(\delta)$  имеет один минимум и является асимметричной (рис. 3). Мы используем центральные конечные разности (определение и числовые значения см. в Приложении III и табл. П6) для нахождения численного приближения производных  $f^{(k)}$  потенциала в его минимуме при  $\delta = 0$  и для построения многочленов Тейлора

$$P_n(\delta) = \sum_{k=2}^n f^{(k)} \delta^k / k!$$

порядка  $n = 2, 4$  и  $6$  (рис. 3). Чем выше порядок многочлена, тем больше область, в которой он хорошо аппроксимирует потенциал  $V_F(\delta)$ . Используя конечные разности, мы также строим потенциал Морзе  $V_M(\delta) = D(1 - e^{-\alpha\delta})^2$ , который, как считается, обеспечивает хорошее приближение потенциала ковалентной связи. Параметры этого потенциала находим как  $\alpha = -f^{(3)}/f^{(2)}$  и  $D = (f^{(2)})^3/(f^{(3)})^2$ . Аппроксимация  $V_F(\delta)$  с помощью  $V_M(\delta)$  сравнима с  $P_2(\delta)$ , но хуже, чем  $P_4(\delta)$ . Также отметим, что  $V_F(\delta)$  для мод  $B_1, B_2$  и  $A_2$  оказывается очень близким к гармоническому потенциалу в широком диапазоне значений  $\delta$  (см. рис. П2).

Далее мы решаем уравнение Шредингера для частицы с массой четырех атомов водорода  $\mu = 4m_H$  в потенциале  $V_F(\delta)$ , который интерполируется кубическими сплайнами. Разность энергий между первым возбужденным состоянием и основным состоянием,  $\Delta E = E_1 - E_0$ , для  $V_F(\delta)$  составляет  $225 \text{ meV}$  ( $1813 \text{ cm}^{-1}$ ), тогда как для гармонического приближения  $V_H(\delta) = P_2(\delta)$  она немного больше и составляет  $247 \text{ meV}$  ( $1993 \text{ cm}^{-1}$ ). Последнее значение также следует непосредственно из второй производной потенциала,  $\Delta E = \hbar\sqrt{f^{(2)}\mu^{-1}}$ , и меньше соответствующей фоновой частоты  $2237 \text{ cm}^{-1}$  (см. табл. 1), что может быть связано с приближением, которое мы сделали в отношении массы моды и вектора смещения. Хотя асимметричный потенциал  $V_F(\delta)$  существенно отличается от своего гармонического приближения  $V_H(\delta)$ , разница в уровнях энергии в обоих случаях не слишком велика (см. рис. 4). Вследствие этого масштабирование энергии возбуждения около  $1/1.38$  при дейтерировании для  $V_F(\delta)$  близко к масштабированию  $\sqrt{m_H/m_D} = 1/\sqrt{2}$  для гармонического потенциала, что действительно наблюдается в эксперименте [14].

Интересно, что энергия возбуждения в потенциале  $V_F(\delta)$  уменьшается при приложении внешнего давления и имеет значение  $\Delta E = 1690 \text{ cm}^{-1}$  при давлении  $P = 1.4 \text{ GPa}$  (это давление соответствует экспериментальным данным в работе [20], см. рис. 4. Этого можно было бы ожидать для двухъямного потенциала, в котором барьер между двумя минимумами уменьшается под



**Рис. 4.** Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)  $V_F(\delta)$  для четырех атомов водорода, движущихся в соответствии с модой  $A_1$  валентных ОН-колебаний при положениях остальных атомов решетки фиксированных в СЭ фазе при нулевом давлении (пустые сиреневые кружки) и при давлении  $1.4 \text{ GPa}$  (заполненные синие кружки). Сплошные линии соответствуют приближению ППЭ кубическими сплайнами. Три нижних уровня энергии четырех протонов в этих потенциалах показаны горизонтальными сиреневой и синей линиями. Штриховая сиреневая и штрихпунктирная синяя линии соответствуют гармоническому приближению ППЭ при давлении  $0$  и  $1.4 \text{ GPa}$ . Горизонтальные пунктирная сиреневая и штрихпунктирная синяя линии представляют собой три нижних уровня энергии четырех протонов в гармонических потенциалах при давлении  $0$  и  $1.4 \text{ GPa}$  соответственно.

давлением, а вторая производная потенциала в каждом минимуме становится меньше [20]. Оказывается, что потенциал  $V_F(\delta)$ , полученный при фиксированной решетке, фактически представляет собой сумму потенциала  $V_R(\delta)$  при отрелаксированной решетке и линейной функции от  $\delta$  в промежутке между  $\delta = 0$  и  $\delta = 2\delta_0$  (см. рис. ПЗ). Последнее может быть обусловлено взаимодействием протонов с искаженными электрическими диполями тетраэдров  $\text{PO}_4$ , как обсуждалось в работах [30–32]. Однако за пределами указанного выше интервала разница резко становится очень большой.

Наконец, отметим, что интенсивности ИК и КР рассеяния самой высокочастотной моды  $A_2$  равны нулю (см. таблицу), и для того, чтобы она соответствовала самой высокочастотной моде фононного триплета, наблюдаемого в эксперименте, она должна быть сильно смешана с другими модами валентных ОН-колебаний. Также было бы интересно исследовать ангармонический потенциал мод валентных ОН-колебаний экспериментально с использованием недавно разработанных методов накачки и зондирования фононов [54].

#### 4. Заключение

Мы показали, что поверхность потенциальной энергии, рассчитанная для четырех атомов водорода, движущихся в соответствии с модой  $A_1$  валентных ОН-колебаний при фиксированных положениях других атомов в решетке, является сильно-асимметричной и одноямной. Уровни энергии протонов в этом потенциале и его гармоническом приближении близки по значениям и масштабируются схожим образом при дейтерировании, что согласуется с экспериментальными данными. Несмотря на то, что потенциал имеет единственный минимум, уровни энергии в нем понижаются при внешнем давлении, что отражает наличие двух устойчивых положений атома водорода вдоль водородной связи. Полученные результаты могут быть применимы и к другим материалам с водородными связями.

#### Благодарности

Автор признателен Сибирскому суперкомпьютерному центру Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН) за предоставление суперкомпьютерного оборудования.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН, проект № FWNF-2022-0021.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Приложение I. Структурные параметры KDP из первопринципных расчетов

Таблица П1. Начальные позиции Вайкоффа для атомов из работы [48]

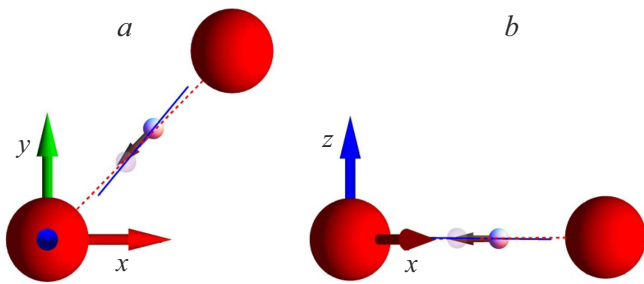
Атом	Позиция Вайкоффа	$x$	$y$	$z$
K	8a	0	0	0.519
P	8a	0	0	0
H	16b	0.039	0.183	0.134
O <sub>1</sub>	16b	0.133	0.281	0.135
O <sub>2</sub>	16b	0.218	0.136	0.385

Таблица П2. Вычисленные из первых принципов (*ab initio*) параметры условной элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , и расстояния между двумя атомами кислорода вдоль водородной связи  $R_{\text{OO}}$ , между ковалентно связанными атомами кислорода и водорода  $R_{\text{OH}}$  и между двумя устойчивыми положениями атома водорода  $\delta = R_{\text{OO}} - 2R_{\text{OH}}$ . Экспериментальные данные для кристалла KDP и дейтерированного кристалла DKDP в сегнетоэлектрической фазе (при температуре 10 – 20 К ниже  $T_c$  и атмосферном давлении) взяты из работы [6]

Расстояние (Å)	Вычисления	KDP	DKDP
$a$	10.7961	10.5459	10.5980
$b$	10.7009	10.4664	10.4959
$c$	7.0669	6.9265	6.9608
$R_{\text{OO}}$	2.5164	2.4974	2.5332
$R_{\text{OH}} (R_{\text{OD}})$	1.0536	1.0564	1.0307
$\delta$	0.4095	0.3846	0.4719

Таблица П3. Оптимизированные по энергии положения атомов в кристаллографических координатах

Атом	$a$	$b$	$c$
K	0.5183307548	0.4816692452	0.5183307548
K	0.7683307548	0.7316692452	0.7683307548
P	-0.0003963357	0.0003963357	-0.0003963357
P	0.2496036643	0.2503963357	0.2496036643
H	0.9905725693	0.0881269307	0.2786683481
H	0.2786683481	0.6426321518	0.9905725693
H	0.6073678482	0.9713316519	0.1618730693
H	0.1618730693	0.2594274307	0.6073678482
O1	0.9864502249	0.2817566985	0.2805475839
O1	0.2805475839	0.4512454926	0.9864502249
O1	0.7987545074	0.9694524161	0.9682433015
O1	0.9682433015	0.2635497751	0.7987545074
O2	0.4705782655	0.9677318236	0.3022485891
O2	0.3022485891	0.2594413219	0.4705782655
O2	0.9905586781	0.9477514109	0.2822681764
O2	0.2822681764	0.7794217345	0.9905586781



**Рис. П1.** Водородная связь между двумя атомами кислорода, показанных большими красными сферами. Атом водорода обозначен маленькой белой сферой. Прозрачная белая сфера обозначает альтернативное устойчивое положение атома водорода. Синяя линия проходит через оба положения атома водорода и соответствует вектору  $\mathbf{R}_{\text{HH}}$ . Пунктирная красная линия соединяет два атома кислорода и соответствует вектору  $\mathbf{R}_{\text{OO}}$ . Угол между этими двумя векторами – около 5 градусов. Коричневая стрелка — смещение атома водорода в валентной ОН-моде, которое практически совпадает с  $\mathbf{R}_{\text{OO}}$ . *a* Проекция на плоскость  $xy$ . *b* Проекция на плоскость, содержащую ось  $z$  и водородную связь.

**Приложение II. Смещения атомов в моде  $A_1$  валентных ОН-колебаний**

**Таблица П4.** Вычисленный из первых принципов (*ab initio*) вектор смещения атомов в моде  $A_1$  валентных ОН-колебаний, нормализованный на единицу. Атомы водорода ковалентно связаны с атомами кислорода  $O_2$

Атом	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
К	0.0000	0.0000	0.0011
К	0.0000	0.0000	0.0011
Р	0.0000	0.0000	-0.0156
Р	0.0000	0.0000	-0.0156
Н	0.3539	0.3509	-0.0039
Н	-0.3539	-0.3509	-0.0039
Н	0.3539	-0.3509	-0.0039
Н	-0.3539	0.3509	-0.0039
O1	0.0107	0.0022	0.0081
O1	-0.0107	-0.0022	0.0081
O1	0.0107	-0.0022	0.0081
O1	-0.0107	0.0022	0.0081
O2	-0.0272	0.0233	0.0059
O2	0.0272	-0.0233	0.0059
O2	-0.0272	-0.0233	0.0059
O2	0.0272	0.0233	0.0059

**Приложение III. Определение и параметры многочленов**

**Таблица П5.** Коэффициенты многочлена  $P_8(\delta - \delta_0) = \sum_{k=0}^4 c_k (\delta - \delta_0)^{2k}$  с  $\delta_0 = 0.212 \text{ \AA}$

$c_0$	$1.18 \cdot 10^2 \text{ meV}$
$c_1$	$-5.90 \cdot 10^3 \text{ meV \AA}^{-2}$
$c_2$	$9.02 \cdot 10^4 \text{ meV \AA}^{-4}$
$c_3$	$-4.22 \cdot 10^5 \text{ meV \AA}^{-6}$
$c_4$	$8.00 \cdot 10^5 \text{ meV \AA}^{-8}$

Выражение для центральной конечной разности  $n$ -ого порядка в точке  $\delta_0$  для четных  $n$ :

$$f^{(n)}(\delta_0) = \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k f(\delta_0 + (n/2 - k)h)/h^n, \quad (\text{П1})$$

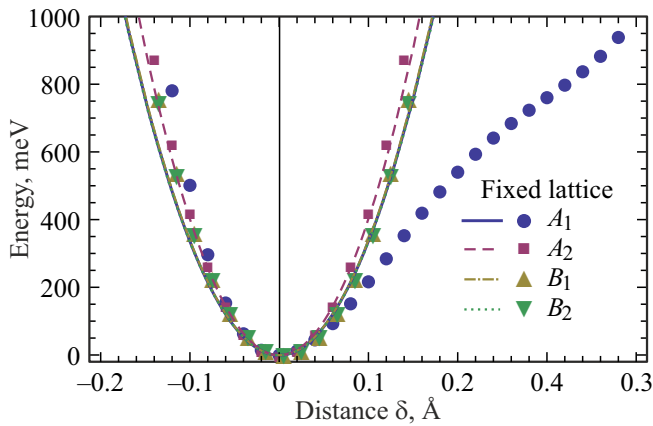
где  $C_n^k = n!/k!(n - k)!$  — биномиальный коэффициент,  $h$  — отклонение от точки  $\delta_0$ .

Для нечетных  $n$  берется среднее значение от  $f^{(n)}(\delta_0 - h/2)$  и  $f^{(n)}(\delta_0 + h/2)$ .

**Таблица П6.** Численные значения для центральных разностей для построения многочленов  $P_n(\delta) = \sum_{k=2}^n f^{(k)} \delta^k / k!$  для  $n = 2, 4$  и  $6$  при  $\delta_0 = 0, h = 0.02 \text{ \AA}$

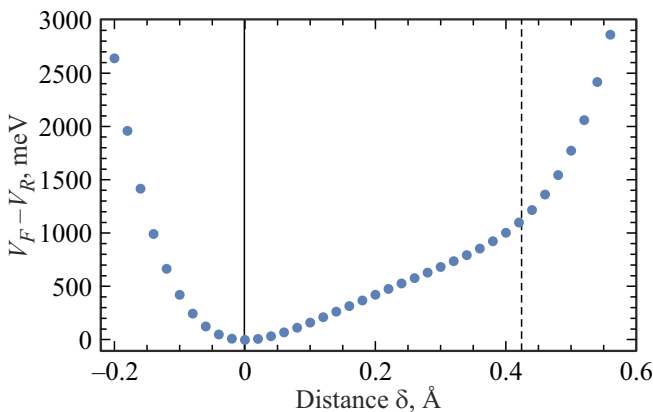
$f^{(2)}$	$6.73 \cdot 10^4 \text{ meV \AA}^{-2}$
$f^{(3)}$	$-8.44 \cdot 10^5 \text{ meV \AA}^{-3}$
$f^{(4)}$	$5.69 \cdot 10^6 \text{ meV \AA}^{-4}$
$f^{(5)}$	$-2.97 \cdot 10^7 \text{ meV \AA}^{-5}$
$f^{(6)}$	$2.98 \cdot 10^8 \text{ meV \AA}^{-6}$

#### Приложение IV. Поверхность потенциальной энергии для всех мод валентных ОН-колебаний



**Рис. П2.** Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для четырех атомов водорода, движущихся согласно модам валентных ОН-колебаний при положениях оставшихся атомов решетки фиксированных в сегнетоэлектрической фазе. Потенциальный потенциал  $V_F(\delta)$  был использован для нахождения центральной конечной разности второго порядка  $f^{(2)}$  для аппроксимации производной второго порядка и затем многочлена Тейлора  $P_2(\delta) = f^{(2)}\delta^2/2!$  для каждой моды валентного ОН-колебания.

#### Приложение V. Разность потенциалов с фиксированными и отрелаксированными положениями атомов решетки для моды $A_1$ ОН-колебаний



**Рис. П3.** Разность между потенциалами для четырех атомов водорода, движущихся согласно моде  $A_1$  валентных ОН-колебаний вдоль вектора  $\mathbf{R}_{OH}$ , при фиксированных положениях оставшихся атомов решетки в сегнетоэлектрической фазе,  $V_F(\delta)$ , и при отрелаксированных положениях атомов решетки,  $V_R(\delta)$ . Сплошная вертикальная линия соответствует положению атома водорода в сегнетоэлектрической фазе. Пунктирная вертикальная линия соответствует устойчивому положению атома водорода в сегнетоэлектрической фазе с противоположной сегнетоэлектрической поляризацией. Между двумя вертикальными линиями зависимость от  $\delta$  близка к линейной.

#### Список литературы

- [1] G.A. Jeffrey, W. Saenger. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Springer, Berlin-Heidelberg (1991).
- [2] S.J. Grabowski, ed. Hydrogen Bonding — New Insights. Springer, Dordrecht, Netherlands (2006).
- [3] A. Novak. In: Large Molecules. Structure and Bonding, Vol. 18. Springer, Berlin-Heidelberg (1974). pp. 177–216.
- [4] R.-B. Jin, N. Cai, Y. Huang, X.-Y. Hao, S. Wang, F. Li, H.-Z. Song, Q. Zhou, R. Shimizu. Phys. Rev. Appl. **11**, 034067 (2019).
- [5] S.Y. Mironov, I.B. Mukhin, V.V. Lozhkarev, A.K. Potemkin, M.A. Martyanov, I.V. Kuzmin, E.A. Khazanov. Appl. Opt. **61**, 6033 (2022).
- [6] R.J. Nelmes, Z. Tun, W.F. Kuhs. Ferroelectrics **71**, 125 (1987).
- [7] R.J. Nelmes. Ferroelectrics **71**, 87 (1987).
- [8] W. Liu, H. Xia, X. Wang, Z. Ling, J. Xu, Y. Wei, Y. Liu, H. Han, J. Alloys Compd. **430**, 226 (2007).
- [9] R. Blinc, D. Hadzi. Mol. Phys. **1**, 391 (1958).
- [10] Y. Imry, I. Pelah, E. Wiener. J. Chem. Phys. **43**, 2332 (1965).
- [11] R.M. Hill, S.K. Ichiki. J. Chem. Phys. **48**, 838 (1968).
- [12] F. Gervais, P. Simon. Ferroelectrics **72**, 77 (1987).
- [13] P. Simon, F. Gervais, E. Courtens. Phys. Rev. B **37**, 1969 (1988).
- [14] Y. Tominaga, Y. Kawahata, Y. Amo. Solid State Commun. **125**, 419 (2003).
- [15] Y. Mita, K. Takebe, M. Kobayashi, S. Endo, Y. Tominaga. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5185 (2006).
- [16] V.A. Abalmassov, N.V. Surovtsev. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **82**, 294 (2018).
- [17] K. Shibata, S. Ikeda. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 411 (1992).
- [18] K. Mizoguchi, Y. Nakai, S. Ikeda, A. Agui, Y. Tominaga. J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 451 (1993).
- [19] A.V. Belushkin, M.A. Adams. Phys. B: Condens. Matter **234–236**, 37 (1997).
- [20] V.A. Abalmasov, A.S. Ivanov, R.A. Sadykov, A.V. Belushkin. Phys. Rev. B **112**, 214101 (2025).
- [21] S. Bratos, H. Ratajczak. J. Chem. Phys. **76**, 77 (1982).
- [22] S. Bratos, H. Ratajczak, P. Viot. In: Hydrogen-Bonded Liquids. Springer, Netherlands (1991). pp. 221–235.
- [23] M.C. Lawrence, G.N. Robertson. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, L1053 (1980).
- [24] M.C. Lawrence, G.N. Robertson. Ferroelectrics **34**, 179 (1981).
- [25] G.N. Robertson, M.C. Lawrence. J. Physics C: Solid State Phys. **14**, 4559 (1981).
- [26] E. Matsushita, T. Matsubara. Prog. Theor. Phys. **67**, 1 (1982).
- [27] F. Fillaux, A. Cousson. Eur. Phys. J. B **89**, 72 (2016).
- [28] C.A. Cody, R.K. Khanna. Ferroelectrics **9**, 251 (1975).
- [29] R.K. Khanna, M.-H. Sun. Ferroelectrics **29**, 209 (1980).
- [30] H. Sugimoto, S. Ikeda. Phys. Rev. Lett. **67**, 1306 (1991).
- [31] S. Ikeda, H. Sugimoto, Y. Yamada. Phys. Rev. Lett. **81**, 5449 (1998).
- [32] D. Merunka, B. Rakvin. Phys. Rev. B **76**, 140101 (2007).
- [33] Y.G. Hao, X.Y. Sun, N.S. Dalal. Ferroelectrics **132**, 165 (1992).
- [34] B. Silvi, Z. Latajka, H. Ratajczak. Ferroelectrics **150**, 303 (1993).
- [35] Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S.G. Demos, H.B. Radousky. Phys. Rev. B **65**, 024108 (2001).
- [36] S. Koval, J. Kohanoff, R.L. Migoni, E. Tosatti. Phys. Rev. Lett. **89**, 187602 (2002).

- [37] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, R.L. Migoni. Phys. Rev. B **71**, 184102 (2005).
- [38] J. Lasave, S. Koval, N.S. Dalal, R. Migoni. Phys. Rev. B **72**, 104104 (2005).
- [39] J. Lasave, J. Kohanoff, R.L. Migoni, S. Koval. Phys. B: Condens. Matter **404**, 2736 (2009).
- [40] S. Koval, J. Lasave, J. Kohanoff, R. Migoni. Ferroelectrics **401**, 103 (2010).
- [41] R. Menchón, G. Colizzi, C. Johnston, F. Torresi, J. Lasave, S. Koval, J. Kohanoff, R. Migoni. Phys. Rev. B **98**, 104108 (2018).
- [42] C.-L. Jiang, W. Zeng, N. Yang, F.-S. Liu, B. Tang, Q.-J. Liu. Optik **223**, 165645 (2020).
- [43] E.A. Engel. J. Chem. Phys. **148**, 144708 (2018).
- [44] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Physics: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [45] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. J. Physics: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
- [46] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [47] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [48] M. Jia, X. Cheng, M.-H. Whangbo, M. Hong, S. Deng. RSC Adv. **10**, 26479 (2020).
- [49] T.K. Hirsch, L. Ojamäe. J. Phys. Chem. B **108**, 15856 (2004).
- [50] T. Shigenari, K. Abe. J. Chem. Phys. **136**, 174504 (2012).
- [51] P. Zhang, Z. Wang, Y.-B. Lu, Z.-W. Ding. Sci. Rep. **6**, 29273 (2016).
- [52] C. J. Burnham, T. Hayashi, R.L. Napoleon, T. Keyes, S. Mukamel, G.F. Reiter. J. Chem. Phys. **135**, 144502 (2011).
- [53] J. Xu, M. Chen, C. Zhang, X. Wu. Phys. Rev. B **99**, 205123 (2019).
- [54] A. von Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Först, A. Cavalleri. Nature **555**, 79 (2018).

*Редактор А.Н. Смирнов*