

# Квантово-химическое моделирование сегнетоактивных твердых тел с сетками водородных связей различной размерности и их дейтероаналогов

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

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: levin@igic.ras.ru

Применение методов квантовой химии в микротехнике Н/D-связанных сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков иллюстрировано на примере сравнительного анализа низкотемпературных структурных фазовых переходов порядок–беспорядок в 0d-материалах семейства  $K_3H(SO_4)_2$ , 0d-кристаллических 5-галогенопроизводных 9-гидроксифеналенона (5Hal-9HPO) и в 3d-кристаллах KDP, DKDP. В рамках модели Изинга с туннелированием найдено, что (в согласии с опытом) переход в низкотемпературную упорядоченную фазу в 0d-материалах возможен лишь при их дейтерировании, а для недейтерированных образцов характерно квантовое параэлектрическое поведение. Для KDP такое поведение невозможно из-за резкого увеличения параметров Изинга по сравнению с 0d-материалами. Рассмотрены причины возрастания этих параметров.

Работа поддержана РФФИ (грант № 08-03-00195) и ОХРАН (Программа 1).

PACS: 64.60.Cn, 77.84.-s, 77.80.Bh

## 1. Введение

Одной из главных задач квантовой химии Н-связанных сегнетоэлектриков и родственных материалов является неэмпирическое нахождение параметров псевдоспиново-го гамильтониана [1]

$$H = -\Omega \sum \sigma_i^x - 1/2 \sum J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_i^x$  и  $\sigma_i^z$  — матрицы Паули,  $\Omega$  — параметр туннелирования, приближенно равный половине щели  $\Delta_{01}$  между двумя нижними колебательными состояниями протона/дейтерона в двухъямном потенциале на Н/D-связи, а  $J_{ij}$  — параметры Изинга, описывающие эффективное взаимодействие между протонами или дейтеронами различных Н/D-связей. Кроме (1) будет использован гамильтониан модели Изинга без туннелирования, где  $\Omega = 0$ , а матрицы Паули  $\sigma_i^z$  заменены переменными  $\sigma_i = +1, -1$ , отмечающими два возможных положения протона/дейтерона на симметричной Н/D-связи с двумя потенциальными ямами. Вычисленные нами значения параметров  $\Omega$  и  $J_{ij}$  использованы далее при объяснении особенностей структурных фазовых переходов (СФП) в рассматриваемых материалах.

## 2. 0d- и 3d-материалы: строение и структурные переходы

Материалы  $M_3(H/D)(AO_4)_2$  семейства  $K_3H(SO_4)_2(TKHS)$  [2] ( $M$  — щелочные металлы) содержат в качестве структурных единиц димеры  $(O_3AO-H/D...OAO_3)^{3-}$ , где  $A = S$  или  $Se$ , тогда как кристаллы 5Hal-9(H/D)PO (Hal = Br, I) [3,4] не содержат металлов и построены из нейтральных молекул,

образующих молекулярные стопки. В этом случае Н/D-связи — внутримолекулярные, что и обеспечивает их изолированность. В хорошо известной структуре KDP [5] и его аналогов  $M(H/D)_2AO_4$  ( $M$  — щелочной металл и  $A = P, As$ ) Н/D-связи объединяются в 3d-сетку атомами P или As  $AO_4$ -тетраэдров. При этом каждая Н/D-связь O-H/D...O соединяет два тетраэдра, а каждый тетраэдр связан со своими соседями четырьмя Н/D-связями. Экспериментально найдено, что СФП в упорядоченную антисегнетоэлектрическую фазу для семейства TKHS (за возможным исключением  $K_3H(SeO_4)_2$ ), происходит лишь при дейтерировании материалов; то же относится к 5Br-9HPO и, вероятно, к 5I-9HPO. Соответствующие величины  $T_c$  приведены в таблице. Для семейства KDP наличие сегнетоэлектрического СФП не зависит от дейтерирования, последнее приводит только к увеличению  $T_c$ .

Экспериментальные и расчетные характеристики (в К) 0d- и 3d-материалов

Материал	$T_c$ (эксперимент)	$\Omega$	$J'_{ij}$	$-J''_{ij}$	$J_0$
$M_3H(AO_4)_2$	Нет СФП	390–500	80–100	25–35	170–210
$M_3D(AO_4)_2$	70–100	70–120	120–160	45–55	300–350
5Hal-9-HPO	Нет СФП	40	20	20	30
5Hal-9-DPO	20–25	5	20	20	30
KDP	120	370	340	290	780
DKDP	210; 230	110	480	420	1080

Примечание. Расчеты KDP и DKDP выполнены методом MP2/6–311++(d, p). Для этих материалов  $J'_{ij} = V$ ,  $J''_{ij} = U$ . Значение  $T_c$  (DKDP) = 230 К найдено в [6]. Для наглядности значения всех величин округлены.

### 3. Кластерные модели

Вычисление параметров гамильтониана (1) выполнялось на кластерных моделях, геометрия которых в основном заимствовалась из дифракционных данных для парафазы. При расчете параметра  $\Omega$  выбирался кластер, включающий связь O-H/D...O и передающий по крайней мере ее окружение. В случае 5Hal-9(H/D)PO кластером служила молекула соединения, а для семейства ТКНС — упомянутый выше димер [(H/D)(AO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>. Его заряд определялся требованием электронейтральности кристалла, что в данном случае эквивалентно условию замкнутости электронных оболочек димера. Для KDP и DKDP при расчетах  $\Omega$  применялись модельные (заряженные) кластеры состава X<sub>3</sub>PO-H/D...OPX<sub>3</sub> (X = O или X = OH) с замкнутыми электронными оболочками, имитирующие два PO<sub>4</sub>-тетраэдра, соединенные H/D-связью.

Для расчета параметров Изинга служили фрагменты кристалла, включающие каждый две или несколько H/D-связей (метод псевдоспиновых кластеров [7]). В случае 5Hal-9(H/D)PO рассматривались пять двухспиновых кластеров, состоящих каждый из двух молекул соединения, выбранных из одной или разных молекулярных стопок. Для семейства ТКНС использовался четырехспиновый кластер, включающий четыре соседних димера [(H/D)(AO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>. Наконец, в случае KDP и DKDP применялись заряженные четырехспиновые кластеры P(O-H/D...Y)<sub>4</sub> (Y = OPN<sub>3</sub> или Y = OP(OH)<sub>3</sub>), моделирующие PO<sub>4</sub>-тетраэдр в окружении четырех таких же тетраэдров.

### 4. Расчет параметров псевдоспинового гамильтониана

Параметры  $\Omega$  находились путем численного решения одномерного уравнения Шредингера по потенциальным профилям протонов/дейтеронов на H/D-связях, аппроксимированных функциями  $U(\xi) = (U_0/b^4)(\xi^2 - b^2)^2$ , где  $U_0$  и  $2b$  — высота и ширина барьера переноса протона/дейтерона. Для уточнения значений  $b$  профили корректировались с целью учета отклонения позиций протонов/дейтеронов (определяемых их локализованными волновыми функциями) от минимумов потенциального профиля. При нахождении параметров  $J_{ij}$  методом псевдоспиновых кластеров энергия кластера (в рамках модели Изинга без туннелирования) выражалась в терминах этих параметров. Затем для всех распределений протонов/дейтеронов по их равновесным позициям значения энергии кластера рассчитывались (неэмпирическими методами), после чего параметры  $J_{ij}$  определялись из полученной системы уравнений.

Все расчеты барьеров переноса протонов/дейтеронов и энергий псевдоспиновых кластеров производились методом ЛКАО с использованием для волновых функций атомов современных гауссовых базисов типа 6-31G.

Они выполнялись в основном методами Хартри–Фока (HF), DFT/B3LYP и многочастичной теории возмущений Меллера–Плессе MP2–MP4. С целью получения более надежных оценок применялась линейная интерполяция между данными HF и MP2/B3LYP. В случае параметров Изинга  $U$  и  $V$  для KDP интерполяция была нецелесообразна, так что эти параметры находились в рамках схемы MP4 (или MP2, близкой здесь к MP4, но более экономичной).

### 5. Параметры и структурные переходы

В таблице для рассматриваемых материалов приведены вычисленные значения скорректированных параметров  $\Omega$ , двух наибольших по абсолютной величине параметров Изинга и параметров молекулярного поля  $J_0 = \sum_j J_{ij}$ . Здесь интервалы их значений для семейства ТКНС отвечают диапазонам индивидуальных значений для разных соединений  $M_3H(AO_4)_2$  и  $M_3D(AO_4)_2$ . Как видно из таблицы, для всех  $0d$ -материалов справедливо неравенства  $J_0(H) < \Omega(H)$  и  $J_0(D) > \Omega(D)$ , что в приближении молекулярного поля [1] отвечает отсутствию низкотемпературной упорядоченной фазы у недеитерированных и ее наличию у дейтерированных образцов. Опыт свидетельствует в пользу этого вывода квантово-химического моделирования, хотя в случае 5Hal-9(H/D)PO трактовка осложняется наличием на фазовой диаграмме 5Br-9DPO несоразмерной фазы между параэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами. Напротив, для KDP и DKDP  $J_0(H/D) > \Omega(H/D)$ , что означает наличие СФП в обоих кристаллах. Такой же вывод следует из наших расчетов методом кластеров Бете с туннелированием.

### 6. Размерность материала и параметры Изинга

Из последнего неравенства и таблицы видно, что наличие СФП в KDP при его отсутствии у недеитерированных  $0d$ -материалов определяется заметным возрастанием для KDP параметров Изинга (и сопутствующим увеличением  $J_0 = 2U + 4V$ ). Его можно объяснить увеличением размерности сетки H-связей O-H...O,  $3d$ -характер которой обеспечивается присутствием атомов P, химически связанных с атомами O. Роль атомов фосфора наглядно иллюстрируется MP2/6-31G( $d,p$ )-расчетами двух четырехспиновых кластеров: [P(O-H...OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> и (HO-H...OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, т.е. с присутствием в кластере атома P и без такового (но с прежней геометрией расположения H-связей). В первом случае параметры  $U \approx -320$  К,  $V \approx 350$  К близки к приведенным в таблице, но во втором они уменьшались до значений  $U \approx -30$  К,  $V \approx 40$  К порядка величины параметров Изинга для  $0d$ -материалов.

## 7. Физический смысл неэмпирических параметров

В заключение коснемся вопроса о том, в какой мере вычисленные значения параметров  $\Omega$  и  $J_{ij}$  проявляются в эксперименте и имеют самостоятельный физический смысл вне рамок теории СФП. Для молекул 9(H/D)PO и NaI-9HPO энергетическая щель  $\Delta_{01}$  неоднократно измерялась спектральными методами (см. ссылки в [8]), и значения ее полуширины  $1/2\Delta_{01}(H) = 34-68 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1/2\Delta_{01}(D) = 5-6 \text{ cm}^{-1}$  неплохо согласуются со значениями  $\Omega(H/D)$ , приведенными в таблице. В случае семейства ТКНС, а также для KDP и DKDP аналогичные общепринятые экспериментальные значения  $\Delta_{01}$  отсутствуют, но можно отметить, что данные комптоновского рассеяния нейтронов в KDP ( $\Delta_{01} \approx 1100 \text{ K}$  [9]), а также оценка  $\Delta_{01} \approx 700 \text{ K}$  из работы [10] удовлетворительно согласуются с нашим значением  $2\Omega(H) \approx 740 \text{ K}$ . По понятным причинам непосредственно измерить параметры Изинга невозможно. Однако в случае материалов семейства ТКНС было показано, что параметры  $J_{ij}$  для них можно рассчитать не только безмодельным методом псевдоспиновых кластеров, но и на основе представления об электростатическом взаимодействии реверсируемых диполей, индуцируемых в димерах  $[(H/D)(AO_4)_2]^{3-}$  переносом протонов/дейтериев. Таким образом, по крайней мере в ряде случаев, неэмпирические значения параметров гамильтониана (1) с разумной точностью передают независимые экспериментальные данные.

## Список литературы

- [1] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах. Наука-Физматлит, М. (1995). 297 с.
- [2] N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, T. Matsuo, M. Ishikawa, R.M. Ibberson, W.I.F. David. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 8559 (2000).
- [3] T. Matsuo. Pure Appl. Chem. **75**, 7, 913 (2003).
- [4] T. Mochida, S. Suzuki, I. Takasu, T. Sugawara. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1257 (2003).
- [5] R.J. Nelmes, Z. Tun, W.F. Kuhs. Ferroelectrics **71**, 125 (1987).
- [6] M.I. McMahon, R.O. Piltz, R.J. Nelmes. Ferroelectrics **108**, 277 (1990).
- [7] S. Dolin, A. Levin, T. Mikhailova, M. Solin. Ferroelectrics **302**, 63 (2004).
- [8] S.P. Dolin, A.A. Khrulev, E.V. Polyakov, T.Yu. Mikhailova, A.A. Levin. Int. J. Quant. Chem. **106**, 2297 (2006).
- [9] G.F. Reiter, J. Mayers, P. Platzman. Phys. Rev. Lett. **89**, 13, 135505=1 (2002).
- [10] M.C. Lawrence, G.N. Robertson. Ferroelectrics **34**, 179 (1981).