

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.163.2

ПОПЫТКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КВАЗИОДНОМЕРНОМ  
Н-СВЯЗАННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$   
И ЕГО ДЕЙТЕРОАНАЛОГЕ  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$

© 2020 г. С. П. Долин<sup>а</sup>, \*, Т. Ю. Михайлова<sup>а</sup>, Н. Н. Бреславская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: dolin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

В рамках псевдоспиновой модели Изинга с учетом эффектов туннелирования и дальнего действия изучены термодинамические особенности структурного фазового перехода в Н-связанном сегнетоэлектрическом материале – дигидрофосфате цезия и его дейтероаналоге. Для определения всех необходимых для анализа фазового перехода параметров псевдоспинового гамильтониана – слейтеровских параметров и интегралов туннелирования – применена методика, основанная на независимом квантово-химическом способе их нахождения. Использована предложенная ранее для сходных сегнетоэлектрических квазиодномерных материалов  $\text{Pb}(\text{H/D})\text{PO}_4$  упрощенная схема выбора модельного кластера, позволяющая в расчетах параметров применить методы высокого уровня (CCSD/6-311+G\*\*). Из-за крайне невысокой надежности нейтронографических данных проведено широкое варьирование структурных параметров для парафазы, включая таковые для Н-связей, позволяющее в рамках приближения кластеров Бете получить разумные оценки критической температуры перехода для обеих систем.

**Ключевые слова:** Н-связанные сегнетоэлектрики, структурный фазовый переход, квазиодномерные системы, семейство KDP

**DOI:** 10.31857/S0044457X20010079

## ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее популярных на сегодня Н-связанных сегнетоэлектрических (СЭ) материалов относятся кристаллы семейства  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP). Это касается самого KDP и его дейтероаналога DKDP, которые экспериментально и теоретически изучены более детально, чем другие системы этого же типа [1–4]. И хотя состав всех 16 представителей этого семейства описывается единой формулой  $\text{M}(\text{H/D})_2\text{AO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A} = \text{P}, \text{As}$ ), некоторые их свойства (структурные, термодинамические, электрические и др.) часто могут сильно различаться. Так, например, в 12 системах этого семейства, где  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , структурный фазовый переход (СФП) из высокотемпературной неактивной фазы в низкотемпературную активную относится к СЭ-типу, а в системах с  $\text{M} = \text{NH}_4$  – к анти-СЭ-типу.

Различными с точки зрения размерности сетки Н/D-связей оказываются и структурные свойства этих систем: в 12 из них, где  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ , она трехмерна (3d), тогда как во всех системах с

$\text{M} = \text{Cs}$  она имеет ярко выраженный квазиодномерный характер.

Подчеркнем, что указанные Cs-системы –  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (CDP) и его дейтероаналог  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  (DCDP) – мало изучены. Это становится очевидным, если сопоставить их число с таковым для “эталонных” систем этого типа –  $\text{Pb}(\text{H/D})\text{PO}_4$  (LHP/LDP), изученных разными физическими методами [5, 6].

На сегодняшний день пространственная структура большинства Cs-систем однозначно не определена. Более того, для пары (CDP)/DCDP известные [1–7] структурные данные имеют низкую надежность, это относится к неопределенности в параметрах Н-связей и в межатомных расстояниях неводородного каркаса. Сказанное в полной мере относится и к теоретическому анализу Cs-систем, посвященных описанию особенностей СФП в них на микроуровне.

Отметим основные характеристики СФП в CDP/DCDP вместе с их структурными особенностями, которые очень важны для описания различ-

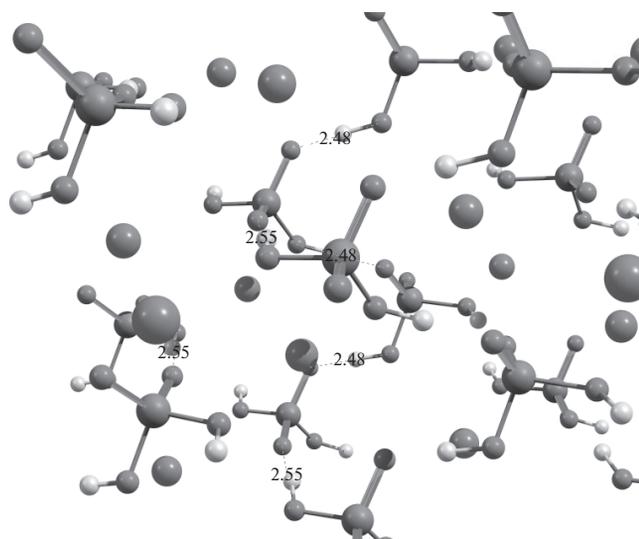


Рис. 1. Два типа Н-связей в структуре CDP [9].

ных свойств этих систем. При обсуждении имеющихся структурных работ мы будем ориентироваться в основном на нейтронографические данные [8–11] с учетом их последующих уточнений.

Первая особенность Cs-систем — наличие в каждой из них двух наборов Н-связанных квазиодномерных цепочек (рис. 1), где только в одном из них протоны (Н\*) описываются потенциалом с двумя минимумами (ДМП) и играют определяющую роль в характере СФП:

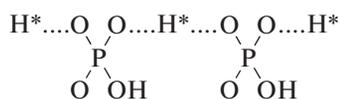


Схема 1. Цепочка связей О–Н\*–О типа 1, характеризующаяся ДМП.

Об этом свидетельствуют опытные значения длин Н-связей,  $R(\text{O}\cdots\text{O})$ , а также соответствующих ковалентных контактов  $r(\text{O}-\text{H}^*)$  и  $r(\text{O}-\text{H})$ , приведенные в табл. 1. При этом длина ковалентного контакта в цепочке типа 2 хотя и увеличена по сравнению с типичной концевой связью О–Н (0.96 Å), ее поведение не описывается в рамках ДМП, поэтому можно с уверенностью полагать,

Таблица 1. Структурные параметры для разных цепочек Н-связей

Тип	$R(\text{O}\cdots\text{O})$ , Å	$r(\text{O}-\text{H})$ , Å
1 с Н*	2.483	1.028
2 с Н	2.563	0.995

что эти связи не участвуют в формировании СЭ-поведения указанных систем.

Другой важной особенностью термодинамического поведения Cs-систем являются аномально низкие значения  $T_C$ , равные 154 К для CDP и 268 К для DCDP [9]. Этот вывод вытекает из сопоставления величин  $T_C$  с таковыми для LDP и KDP (и их дейтероаналогов), равными соответственно 310 К (452 К) и 123 К (230 К). Одним из способов трактовки величин  $T_C$  является соотношение  $T_C \sim 2\delta$  (а не  $T_C \sim R(\text{O}\cdots\text{O})$ ), где  $2\delta$  — расстояние между минимумами в ДМП [12]. При проверке этой корреляции оказалось, что для CDP, LHP и KDP (величины  $R$ ,  $2\delta$ ,  $T_C$  приведены в табл. 2) она не выполняется. Аналогичная картина наблюдается и для соответствующих дейтероаналогов. Это лишний раз подтверждает вывод о том, что имеется еще одна важная причина, определяющая термодинамические свойства таких систем. Ее поиску и посвящена настоящая работа, где с учетом отмеченной выше невысокой надежности имеющихся структурных данных рассмотрена обратная задача с широким варьированием основных структурных параметров, включая геометрию Н-связей, позволяющим разумно описать опытные значения  $T_C$ .

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При изучении Cs-систем был использован хорошо разработанный четырехстадийный алгоритм [13] с учетом выводов из проведенного нами ранее [14–17] анализа результатов квантово-химических расчетов параметров псевдоспинового гамильтониана для обычного кристалла LHP в зависимости от методики их проведения, включая применение различных вариантов выбора модельных кластеров и расчетных схем. Для Cs-систем мы ограничились 4-псевдоспиновыми кластерами, рассчитанными разными методами в пакете Gaussian-09 в базисе 6-311+G\*\*. Рассматривали как изолированные кластеры, так и кластеры с учетом окружения ближайших соседних Н-связей, причем для окружения протоны (дейтероны) были

Таблица 2. Параметры Н-связи (Å), ширины барьера ДМП (Å) и критические температуры (К) для сегнетоэлектриков CDP, LHP, KDP

Параметр	CDP	LHP	KDP
$R(\text{O}\cdots\text{O})$	2.48	2.47	2.50
$2\delta$	0.44	0.39	0.37
$T_C$	154	310	123

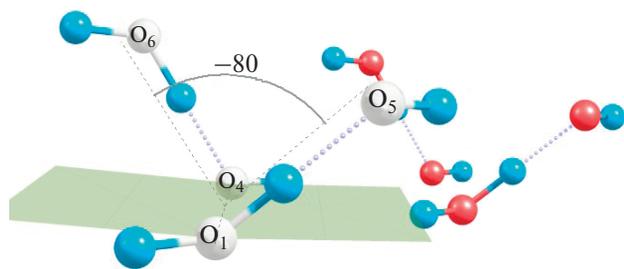


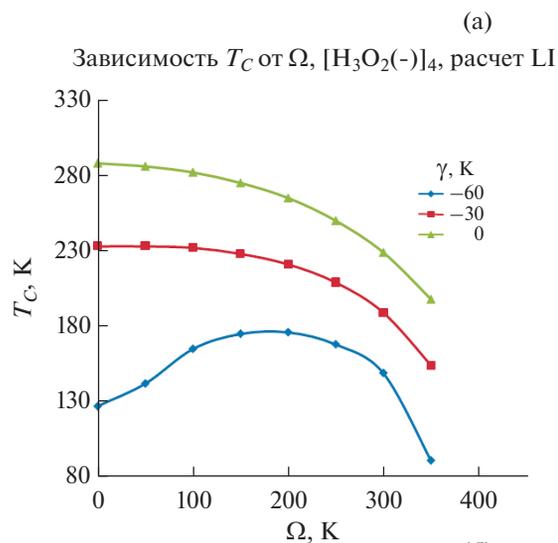
Рис. 2. Модельный кластер; указан угол скрещивания, т.е. двугранный угол между плоскостями  $O_5O_1O_4$  и  $O_6O_4O_1$ .

фиксированы на середине Н-связи, а также с учетом ближайших катионов. Было проведено варьирование основных структурных параметров, включая геометрию Н-связей, до установления структуры, позволяющей разумно описать опытные значения  $T_C$ . Такой подход привел к выводу о топологической сходности квазиодномерных цепочек Н-связей в этих системах с таковыми для эталонной пары LHP/LDP.

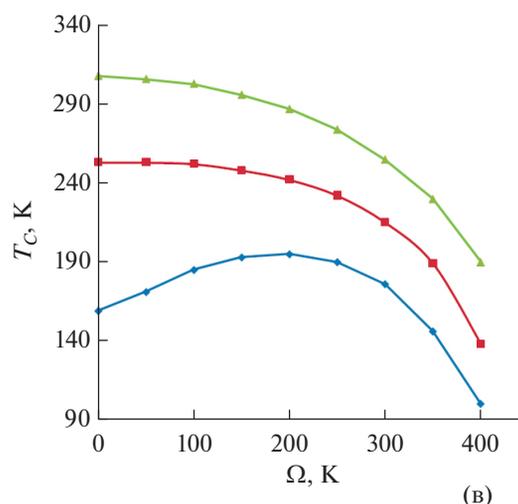
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая отмеченную выше неоднозначность нейтронографических данных по структуре Cs-систем, а также наш опыт расчетов параметров псевдоспинового гамильтониана для LHP/LDP, в качестве основных варьируемых структурных параметров в рамках 4-псевдоспиновой модели рассматривали те из них, которые отвечали за взаимную ориентацию Н-связей в квазиодномерных цепях. К ним в первую очередь относится угол скрещивания ближайших водородных связей (рис. 2). Варьировали и структурные параметры Н/Д-связей, но при сохранении в каждом случае двух наиболее коротких параметров решетки.

Расчеты со структурными параметрами из [7–11] привели к нефизическим значениям  $T_C$  ( $>500$  К) как для CDP, так и для DCDP. Ни расширение модельного кластера, ни учет влияния катионов не улучшают ситуацию даже качественно. При этом варьирование структурных параметров показало, что физически разумные значения критической температуры достижимы при приближении этих параметров к параметрам структуры LHP хотя бы качественно – вместо сонаправленных, почти параллельных друг другу водородных цепочек возникают два набора скрещенных цепочек, топологически сходных с установленной структурой гидрофосфата свинца [5, 6]. Эти результаты оказываются стабильными относительно метода расчета, расширения модельного кластера и мало зависят от учета или неучета влияния катионов.



Зависимость  $T_C$  от  $\Omega$ ,  $[H_3O_2(-)]_4$ , расчет CCSD



Зависимость  $T_C$  от  $\Omega$ ,  $[D_3O_2(-)]_4$ , расчет LI

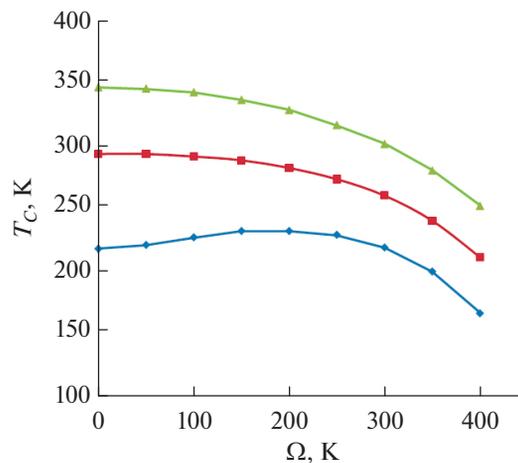


Рис. 3. Зависимость критической температуры  $T_C$  от параметра туннелирования  $\Omega$  при разных значениях параметра дальнего действия  $\gamma$ , кластеры: а –  $CsH_2PO_4$ ; б –  $CsH_2PO_4$ ; в –  $CsD_2PO_4$ .

**Таблица 3.** Значения критической температуры  $T_C$  (К) в зависимости от формально варьируемого параметра туннелирования  $\Omega$  при разных значениях параметра дальнего действия  $\gamma$ . Кластер  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $R_{\text{O-O}} = 2.48 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{OH}} = 1.02 \text{ \AA}$ , базис 6-311G+\*\*, LI-расчет на основе усредненных значений параметров Слэтера, расчет CCSD

$\Omega$ , К	$\gamma$ , К		
	-60	-30	0
Расчет LI			
0	127	233	288
50	142	233	286
100	165	232	282
150	175	228	275
200	176	221	265
250	168	209	250
300	149	189	229
350	91	154	198
Расчет CCSD			
0	159	253	308
50	171	253	306
100	185	252	303
150	193	248	296
200	195	242	287
250	190	232	274
300	176	215	255
350	146	189	230
400	100	138	190

На рис. 3 приведены зависимости  $T_C$  от параметров туннелирования и дальнего действия, рассчитанные при оптимальных выбранных значениях структурных параметров различными методами. Качественно зависимость воспроизводится адекватно, да и количественно достигается хорошее согласие с экспериментом как для самого дигидрофосфата цезия, так и для его дейтероаналога. В табл. 3, 4 приведены результаты, изображенные на рис. 3.

Таким образом, можно заключить, что основным структурным фактором, определяющим термодинамику СФП, является эффект (угол) скрещивания ближайших Н-связей (рис. 2). Его значение для CDP ( $\sim 80^\circ$ ) заметно превышает таковое для DCDP ( $\sim 65^\circ$ ) при сохранении топологического характера всей структуры обеих си-

**Таблица 4.** Значения критической температуры  $T_C$  (К) в зависимости от формально варьируемого параметра туннелирования  $\Omega$  при разных значениях параметра дальнего действия  $\gamma$ . Дейтерированный кластер  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ ,  $R_{\text{O-O}} = 2.51 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{OH}} = 1.01 \text{ \AA}$ , LI-расчет на основе усредненных значений параметров Слэтера, базис 6-311G+\*\*

$\Omega$ , К	$\gamma$ , К		
	-60	-30	0
0	218	293	346
50	221	293	345
100	227	291	342
150	232	288	336
200	232	282	328
250	229	273	316
300	219	260	301
350	200	240	280
400	167	211	252

стем в соответствующих парафазах. Отметим также, что неплоский характер Н-связей вдоль определенных направлений имеет, по-видимому, достаточно общий характер и наблюдается, например, в кристаллах семейства ТКНС, где сетка Н-связей является квазинульмерной [16, 18–21].

На основании проведенного анализа можно предположить более низкую, чем  $P2_1/m$ , симметрию кристаллов CDP, которая была постулирована для систем семейства DCDP [10, 11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В тексте статьи опущено описание процедуры нахождения необходимых для анализа параметров псевдоспинового гамильтониана – изинговских констант и интегралов туннелирования, так как использовались предложенные нами вычислительные схемы, которые неоднократно описаны в работах по другим СЭ-материалам [13–18]. Поиск оптимальных структурных параметров Н-связей, обусловленный наличием в CDP/DCDP структурных аномалий, связанных с существенными отклонениями от кривой Ичикавы  $R_{\text{OO}} \sim 1/R_{\text{OH}}$ , привел к значениям  $\Omega(\text{H}) = 330$ ,  $\Omega(\text{D}) = 120$ ,  $\gamma(\text{H}) = 40$ ,  $\gamma(\text{D}) = 25$  (все в К), которые с такой же точностью, как и в случае LHP/LDP, описывают опытные значения  $T_C$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-03-00443.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
2. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
3. *Блинц Р., Жеки Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975.
4. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995.
5. *Zachec I.R., Shchur Y.A., Levitskii R.R. et al.* // *Physica B.* 2014. V. 452. P. 152.
6. *Shchur Y.* // *Phys. Statys Solidi B.* 2009. V. 246. P. 102.
7. *Nelmes R.J., Choudhary R.N.P.* // *Solid State Commun.* 1978. V. 26. P. 823.
8. *Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980. V. 48. P. 2011.
9. *Iwata Y., Deguchi K., Mitani S. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. V. 63. P. 4044.
10. *Iwata Y., Koyano N., Shibuya I.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980. V. 49. P. 304.
11. *Yamada K., Sagara T., Yamane Y. et al.* // *Solid State Ionics.* 2004. V. 175. P. 557.
12. *McMahon M.I., Piltz R.O., Nelmes R.J.* // *Ferroelectrics.* 1990. V. 108. P. 277.
13. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // *Изв. АН. Сер. физ.* 2018. № 3. С. 327.
14. *Levin A.A., Dolin S.P., Mikhailova T.Yu. et al.* // *Ferroelectrics.* 2003. V. 283. P. 115.
15. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. P. 202.
16. *Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. С. 934.
17. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. С. 1593.
18. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. С. 66.
19. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Solin M.V. et al.* // *Int. J. Quant.Chem.* 2010. V. 110. P. 77.
20. *Kaung P., Kasahara M., Yagi T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. P. 1114.
21. *Sohn Y.J.* Structural phase transitions and proton conduction in  $M_3H(SO_4)_2$  ( $M = NH_4^+, K^+$ ) compounds with hydrogen disorder. Ph.D. thesis. RWTH Aachen University, Institut für Kristallographie, 2012.