

## О ВЛИЯНИИ РАСШИРЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО КЛАСТЕРА НА РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ Н-СВЯЗАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СЕМЕЙСТВА KDP

© 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, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 26.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

В рамках модели Изинга в кластерном однодоменном приближении с независимым квантово-химическим определением всех необходимых параметров псевдоспинового гамильтониана проанализированы результаты расширения структуры модельного кластера для качественного описания термодинамики структурного фазового перехода и других свойств, а также для выяснения влияния доменных границ. На примере ряда димерных модельных кластеров для кристаллов KDP/DKDP показано, что польза их применения в первом случае крайне мала. Полученный в ходе расчетов разными методами основной результат о принципиальных изменениях в электронном спектре Н-связанной подсистемы во всех изученных димерных кластерах позволяет наметить план дальнейшего моделирования более реалистичного строения доменных границ с последующим анализом полученных данных разными статистическими методами.

*Ключевые слова:* Н-связанные сегнетоэлектрики, семейство KDP, структурный фазовый переход, доменная структура

DOI: 10.31857/S0044457X20040224

### ВВЕДЕНИЕ

При изучении особенностей поведения Н-связанных сегнетоэлектриков и родственных систем [1–9] в рамках разрабатываемого нами микроскопического подхода [10–13] рассмотрены некоторые вопросы, ответы на которые даже для наиболее изученных сегнетоэлектриков – KDP и его дейтероаналога – имеют ряд неопределенностей.

Из работ [10–13], где подробно изложена суть нашего подхода с применением квантово-химических (КХ) расчетов параметров псевдоспинового гамильтониана (ПСГ), следует, что важным моментом является выбор модельного кластера. Это имеет значение как для общего теоретического анализа, так и для получения численных оценок наблюдаемых на опыте характеристик структурного фазового перехода (СФП) с помощью соответствующих расчетов различными КХ-методами. Следует отметить, что предложенный подход наиболее близок к статистическому приближению кластеров Бете (ПКБ), который на сегодня в микротеоории Н-связанных сегнетоэлектриков является популярным (рабочим) способом теоретического анализа [2–6]. Более того, можно показать, что в одном из вариантов наша схема приво-

дит к однозначному соответствию с ПКБ. Это позволяет при неоднозначной по своей природе процедуре выбора модельного кластера для КХ-анализа ориентироваться на кластеры, соответствующие ПКБ, как это имеет место для минимального четырехспинового кластера, который чаще всего используется для описания свойств KDP и большинства его аналогов сегнетоэлектриков.

В настоящей работе проанализированы последствия применения простейшего возможного расширения модельного кластера от стандартных мономеров вида  $[PO_4 4H 4OX]$ , где  $X = H, H_2, PH_3, P(OH)_3$ , до димеров сходного состава  $[(XO H O)_3 PO...H...OP (O H OX)_3]$  (модельные кластеры Н4 и Н7 соответственно, рис. 1). Учитывая опыт работы с Н4 [12, 13], когда была выявлена слабая зависимость результатов от X, по крайней мере в трех последних случаях, на первом этапе были использованы кластеры типа Н7 с  $X = H$  и  $H_2$ .

Из рис. 1 видно, что по сравнению с мономерами типа Н4 симметрия димеров Н7 заметно ниже, в результате чего происходит потеря структурной эквивалентности псевдоспинов (протонов/дейтеронов), характерная не только для Н4, но и для решетки кристалла в целом [2]. Таким образом,

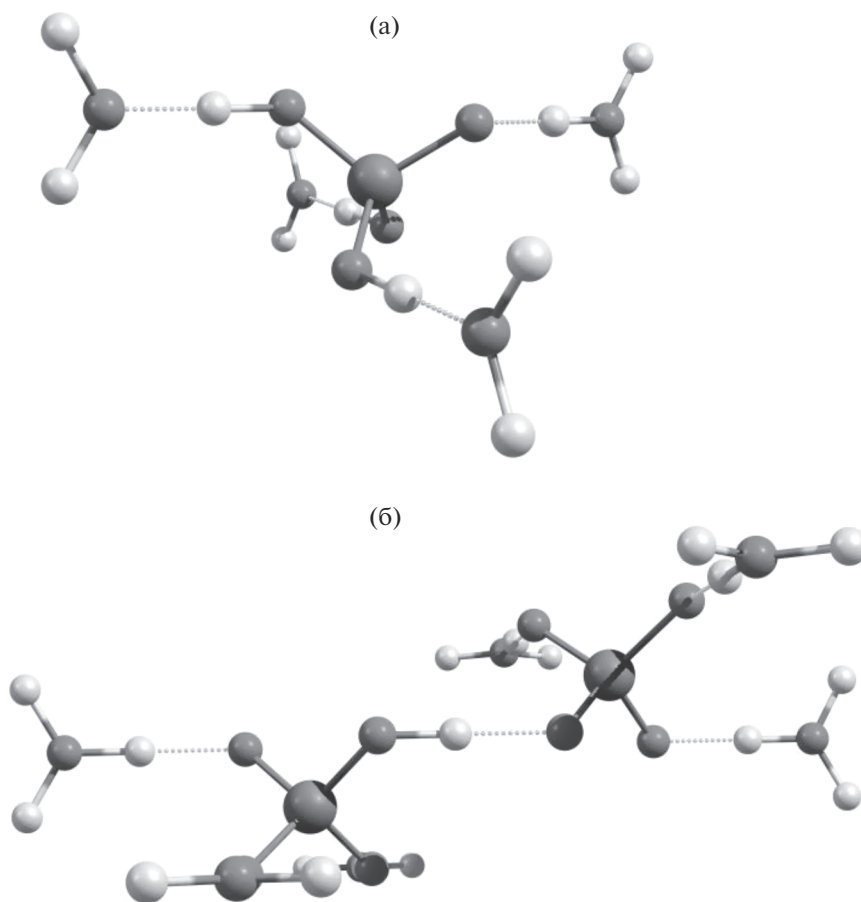


Рис. 1. Примеры мономерного H4 (а) и димерного H7 (б) модельных кластеров.

анализ этой особенности имеет большое значение.

Расширение модельного кластера типа H4–H7 представляет значительный интерес. Прежде всего важно понять, улучшает ли расширение кластера до H7 описание опытных электрических и термодинамических характеристик KDP и его дейтероналога, полученного в рамках H4 [2–6]. Второй вопрос более сложный и связан с возможностью использования H7 в качестве простейшей кластерной модели для изучения влияния наблюдаемых неоднородностей структуры решетки, связанной с образованием доменов и их границ [11–13].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сущность подхода к микроанализу СФП детально описана в работах [10–13], поэтому нет необходимости в ее повторении. При анализе статистики СФП и в КХ-расчетах параметров ПСГ в случае H7, необходимых для ответа на первый вопрос, был использован тот же алгоритм, что и в случае H4 [12, 13]. Рассматривая настоящую работу

как постановочную при анализе влияния доменных границ на свойства KDP/DKDP, мы применили предложенную упрощенную КХ-схему расчета параметров ПСГ [14–17], проверяя тем самым ее пригодность для анализа этого малоизученного вопроса.

Конкретная методика расчетов состояла в использовании трех КХ-методов (RHF, DFT/B3LYP и MP2) преимущественно с базисом 6-311+G(d,p). В расчетах использовали димерные кластеры (DK) четырех типов, состав двух из них – DK1 и DK2 с  $X = H_2$  и  $H$  – указан выше. Рассмотрены также изомерный кластер DK1 (но не изоструктурный), кластер DK3 с внутримолекулярным переносом четырех протонов в качестве простейшей модели возможных структурных дефектов в доменных границах и кластер DK4 состава  $[H_3O_2^-]_7$ , описывающий только энергетику подсистемы H-связей в решетке [18, 19]. Последний вариант был неоднократно проверен на ряде H-связанных систем. Было показано, что (несмотря на очевидные недостатки) с его помощью возможен

**Таблица 1.** Генетическое соответствие между слейтеровскими конфигурациями в кластерах Н4 и Н7

Кластер мономер Н4				Кластер димер Н7				
S	CS	G	type	S	CS	G	type	C47
$\epsilon_3$	$8J_{\perp}$	2	0/4	$e_9$	$16J_{\perp}$	2	0/4–0/4	$\epsilon_3 + \epsilon_3$
				$e_8$	$12J_{\perp} + 2J_{\parallel}$	16	1/3–0/4	$\epsilon_3 + \epsilon_2$
				$e_7$	$12J_{\perp} + 4J_{\parallel}$	8	$afe-0/4$	$\epsilon_3 + \epsilon_1$
				$e_6$	$8J_{\perp}$	4	$fe-0/4$	$\epsilon_3$
				$e_5$	$8J_{\perp} + 4J_{\parallel}$	32	1/3–1/3	$\epsilon_2 + \epsilon_2$
$\epsilon_2$	$4J_{\perp} + 2J_{\parallel}$	8	1/3	$e_4$	$8J_{\perp} + 6J_{\parallel}$	32	$afe-1/3$	$\epsilon_2 + \epsilon_1$
				$e_3$	$4J_{\perp} + 2J_{\parallel}$	16	$fe-1/3$	$\epsilon_2$
				$e_2$	$8J_{\perp} + 8J_{\parallel}$	8	$afe-afe$	$\epsilon_1 + \epsilon_1$
$\epsilon_1$	$4J_{\perp} + 4J_{\parallel}$	4	$afe$	$e_1$	$4J_{\perp} + 4J_{\parallel}$	8	$fe-afe$	$\epsilon_1$
$\epsilon_0$	0	2	$fe$	$e_0$	0	2	$fe-fe$	

Примечание. S – слейтеровская конфигурация, CS – ее выражение в параметрах Изинга, G – кратность вырождения, type – соответствующий тип распределения протонов по Н-связям, C47 – соответствие между конфигурациями димера и мономера.

экономичный подход, позволяющий использовать КХ-методы более высокого уровня, что приводит к разумному описанию термодинамики СФП, особенно в квазинульмерных и квазиодномерных сегнетоэлектрических системах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Изменения в статистике СФП

Рассмотрение этой стадии в случае Н7 было выполнено так же, как для Н4, эти результаты приведены в табл. 1, где они сопоставлены с данными для Н4. Из этого сравнения видно, что энергии слейтеровских псевдоспиновых конфигураций (СПК) модели Изинга  $e_k$  и соответствующих констант Больцмана  $B_k = \exp(-e_k/KBT)$  подчиняются простым правилам. Отметим, что спектры протонных уровней в обеих кластерных системах естественным (генетически) образом связаны друг с другом, что позволяет предположить близость описания в этих двух случаях. Этот вывод наглядно иллюстрирует соответствие основных уравнений для определения критической температуры  $T_c$  и других термодинамических характеристик КДР/ДКДР в обеих системах [2, 4], в каждом из которых имеется по три соответствующих друг другу слагаемых (табл. 1):

$$H4 : 1 = 2^4 B_1 + 2^4 B_2 + 4^4 B_3. \quad (1)$$

$$H7 : 1 = 4/3^7 B_1 (1 + {}^7 B_1) + 4/3^7 B_2 (4^7 B_1 + 3^7 B_2) + 1/3^7 B_3 (2 + 4^7 B_1 + 8^7 B_2 + {}^7 B_3). \quad (2)$$

В первом случае  ${}^4 B_k = \exp(-\epsilon_k/KBT)$ , а во втором –  ${}^7 B_k = \exp(-e_k/KBT)$ .

Если считать, что константы Изинга  $J_{\perp}$  и  $J_{\parallel}$  [2–6] в Н4 и Н7 сохраняют свои значения, то  ${}^4 B_k = {}^7 B_k$  для всех  $k$ , и из уравнений (1) и (2) нетрудно получить близкие оценки  $T_c$ . С учетом только СПК, отвечающей правилу льда (6 нижних в Н4 и 18 в Н7), легко получить формулу Слейтера  $T_c = e_1/\ln 2$ , которая дает разумную оценку этой величины (обычно ~90%). Более того, справедливость этой формулы сохраняется и в случае пропорциональности констант  ${}^4 B_k$  и  ${}^7 B_k$ .

Подчеркнем, что оба уравнения получены в рамках ПКБ только с учетом энергетики ближайших изинговских псевдоспинов, т.е. без учета необходимых для КДР и ДКДР эффектов туннелирования и дальнего действия, особенно первого из них [10–13]. Их учет в случае Н7 существенно увеличивает размерность модели [2–6] и представляет собой громоздкую задачу. Тем не менее ее можно существенно упростить даже в случае непостоянства обеих изинговских констант при переходе от Н4 к Н7 (см. ниже).

Уже из этого простого анализа статистики СФП следует очевидный ответ на первый вопрос о необходимости расширения модельного кластера для качественного улучшения описания термодинамики СФП в рассматриваемых сегнетоэлектрических системах.

### Результаты КХ-расчетов

На первом этапе расчеты энергий всех необходимых СПК были выполнены для двух Н7-структур – ДК1 и ДК2, основные результаты приведены в табл. 2. Там же представлены сведения о кластере ДК1Д, представляющем собой дейтерированный аналог кластера ДК1 с соответствующими

**Таблица 2.** Результаты расчетов энергий (К) низших слейтеровских конфигураций в базисе 6-311+G\*\* для различных кластеров типа Н7

S	DK1			DK2			DK1D		
	SCF	DFT	MP2	SCF	DFT	MP2	SCF	DFT	MP2
$e_9$	5448	4559	5017	4053	4756	4506	7790	6559	7207
$e_8$	3889	3268	3608	3019	3555	3372	5557	4694	5179
$e_7$	3360	2842	3141	2700	3182	3028	4798	4078	4508
$e_6$	3388	2828	3131	2625	3098	2924	4840	4061	4492
$e_5$	1687	1453	1602	1372	1597	1539	2411	2086	2302
$e_4$	962	869	956	855	975	967	1375	1246	1376
$e_3$	934	802	886	756	880	845	1335	1152	1273
$e_2$	157	222	237	260	253	305	226	316	347
$e_1$	173	190	206	198	209	227	248	270	299
$e_0$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

геометрическими характеристиками. Сопоставление данных обеих таблиц показывает, что КХ-расчеты, как и в случае Н4, позволяют получить разумные оценки величины  $T_c$  как наиболее важной термодинамической характеристики СФП в КДР. Из табл. 2 следует, что численные оценки энергий всех трех СПК ( $e_1$ ,  $e_3$  и  $e_6$ ) в Н7 близки к таковым в Н4, где их средние значения в последнем случае (180, 780 и 2760 К соответственно) были получены теми же методами, включая MP2, с различными базисными наборами [13]. Следует отметить, что изинговское соотношение  $2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 = 4\varepsilon_2$  из Н4 с такой же удивительной точностью (~0.1%) выполняется в обоих димерах DK1 и DK2, но только при соответствующей замене на  $e_1$ ,  $e_3$ ,  $e_6$ . Получено также соответствие в распределении электронных зарядов на атомах в мономерах и димерах с одинаковым моделированием Н-связей. Дополнительная проверка вывода о близости полученных результатов для обеих моделей была проведена и из расчетов некоторых других параметров СФП: константы Кюри, изменения энтропии перехода и величины поляризуемости как функции температуры. Установлено, что даже при оценках поляризуемости, когда существенный эффект понижения симметрии кластера приводит к очевидным заметным различиям величины среднего псевдоспина в Н4 и Н7, было получено разумное соответствие.

Важно подчеркнуть, что указанное соответствие возможно только при обязательном усреднении энергетических величин в каждой из трех подгрупп в спектре псевдоспинов с естественным учетом их кратности (табл. 1).

Однако и в этом случае наблюдаются заметные отклонения результатов расчетов для Н7 от изинговской модели. В качестве наглядного примера (хотя и не единственного) отметим невыполне-

ние изинговского соотношения  $e_2 = 2e_1$ , хотя в подавляющем большинстве расчетов полученные соотношения  $e_2 \geq e_1$  достаточны для получения разумных оценок  $T_c$ . Это легко достигается, например, построением зависимостей  $T_c$  от параметров туннелирования ( $\Omega$ ) и дальнего действия ( $\gamma$ ) для Н4-матрицы с использованием рассчитанных значений  $e_1$ ,  $e_3$ ,  $e_6$  из Н7 (табл. 2), но с сохранением величины  $\Omega(\text{H}) \sim 350$  К, поскольку геометрические параметры Н-связей [20] во всех расчетах димерных кластеров были взяты из расчетов Н4 (рис. 2).

Сказанное верно не только для КДР, но и для DKDP, свидетельствуя тем самым о возможности правильного описания повышения величины  $T_c$  на ~100 К при дейтерировании (термодинамический изотопный эффект) при указанном способе применения КХ-расчетов, особенно методами DFT и MP2. Поэтому трудно не согласиться с замечанием в работе [2, с. 75] о сомнительной ценности произвольного расширения структуры кластера.

Отметим, что отмеченные расхождения могут быть легко устранены путем введения дополнительных изинговских параметров, описывающих связи (энергетику) не ближайших псевдоспинов в любом димере. Однако такое обобщение изинговской модели, будучи связанным с учетом эффектов дальнего действия, нуждается в серьезном дополнительном анализе.

Отказ от описанного выше усреднения величин энергий СПК приводит к наиболее существенным несоответствиям результатов КХ-расчетов с моделью Изинга и тем самым к значительным ограничениям самой применимости КХ-расчетов для анализа СФП. Дело в том, что спектр индивидуальных СПК в этом случае становится принци-

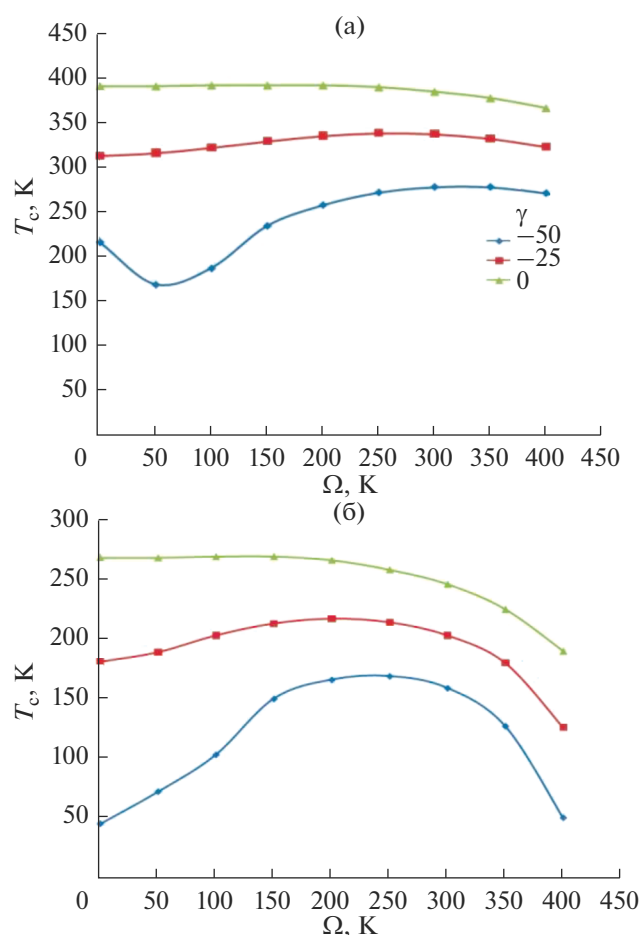


Рис. 2. Зависимость критической температуры  $T_c$  от параметра туннелирования  $\Omega$  при различных значениях параметра дальнего действия в модельных кластерах DK1 (а) и DK1D (б).

пиально иным, и даже наблюдаемое на опыте для KDP/DKDP основное состояние  $fe-fe$  (табл. 1) полностью изменяется. Этот “отрицательный” эффект не зависит от методики расчетов и был проверен на широком наборе димерных кластеров, включая DK3 и DK4. В последнем случае этот эффект проявляется особенно рельефно, приводя в ряде случаев к почти квазивырожденному спектру СПК, лежащему в пределах всего 350 К. Надежность этого вывода проверена в отдельной серии расчетов с варьированием взаимной ориентации “лишних” ОН-связей аниона  $(H_3O_2)^-$ . Показано, что этот упрощенный способ, успешно зарекомендовавший себя в указанных случаях низкоразмерной сетки Н-связей [14–17], при увеличении размерности работает заметно хуже. Достаточно подробный анализ указанного эффекта потери основного  $fe$ -состояния однозначно показал, что его причина связана с понижением симметрии при переходе Н4–Н7 с потерей эквивалентности псевдоспинов. Это еще раз

говорит о серьезных недостатках в использовании в рамках ПКБ модельных кластеров, симметрия которых существенно отличается от симметрии решетки.

Однако полученная информация имеет и “положительный” момент, связанный с изучением влияния доменных границ на основные свойства СФП. Она показывает, что если рассмотренная здесь и подобные ей конфигурации типа квазидимерных реализуются на границах доменов, то следует ожидать естественную “потерю” основного сегнетоэлектрического состояния с вытекающими отсюда энергетическими и термодинамическими последствиями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная из расчетов информация позволяет, на наш взгляд, высказать простое предположение о возможной структуре доменных границ: концентрация обычных СПК в них может довольно сильно отличаться от таковой в параэлектрической фазе. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что даже при рассмотренном здесь простейшем и статическом “неподвижном” характере моделирования эффекта понижения симметрии на доменной границе это может происходить за счет роста числа и относительной стабилизации СПК типа смешанных  $fe-afe$ , различных  $afe-afe$  и “заряженных”  $1/3$  по сравнению с основной  $fe-fe$  [18, 19]. Присущий доменам и описанный в литературе динамический характер поведения доменных границ [6, 18, 21–23] должен, по нашему мнению, только усилить этот эффект.

Проведенный в работе анализ этого непростого вопроса носит пока исключительно постановочный характер, однако он позволяет наметить план дальнейшего изучения, который предполагает рассмотрение ряда тримерных и более сложных модельных кластерных систем, перечисленных в [12].

Не исключено, что это может потребовать изменений и в статистике СФП с переходом, например, к модели решеточного газа. Представляется необходимым при анализе влияния доменных границ на свойства СФП учитывать возможные изменения в геометрии Н-связей, особенно при значительной ширине доменных границ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РФФИ (грант № 19-03-00443) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
2. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
3. Маттис Д. Теория магнетизма. М.: Мир, 1967.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
5. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Физматлит, 1973. 328 с.
6. Вакс В.Г., Зиненко В.И. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 650.
7. Blic R., Svetina S. // Phys. Rev. 1966. V. 147. P. 430.
8. Блинец Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
9. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 241 с.
10. Levin A.A., Dolin S.P. // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39.
11. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Levin A.A. // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 10165.
12. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202.
13. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2010. V. 110. P. 77.
14. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
15. Сидоркин А.С. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 293.
16. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Изв. АН. Сер. физ. 2018. № 3. С. 327.
17. Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 935. [Михайлова Т. Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. С. 934.] <https://doi.org/10.1134/S003602361707004X>
18. Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 61. [Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 66.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010060>
19. Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 76. [Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. С. 73.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620010076>
20. Nelmes R.J., Tun Z., Kuhs W.F. // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 125.
21. Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 046111.
22. Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M. // e-Print arXiv: Cond-mat/0505502
23. Мейлихов Е.З. Российская наука. М.: Октопус, 2006. 392 с.