

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.66+541.67

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ Н-СВЯЗАННЫХ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА KN_2PO_4 ОТ ПРИРОДЫ КАТИОНА.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2020 г. С. П. Долин^а, *, Т. Ю. Михайлова^а, Н. Н. Бреславская^а

^аИнститут 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 24.12.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

В рамках предложенного подхода для описания свойств Н-связанных сегнетоэлектриков и родственных материалов с независимым квантово-химическим определением всех необходимых параметров псевдоспинового гамильтониана для указанных систем получено объяснение основных причин наблюдаемых различий в характере упорядочения критических ионов (Н/Д), определяющих их сегнетоактивность, от природы катиона (K^+ и NH_4^+). Показано, что предпочтительность сегнетоэлектрического упорядочения при наличии ионов K^+ и антисегнетоэлектрического упорядочения при наличии ионов NH_4^+ справедлива не только при их равновесных положениях в соответствующих квазитетраэдрических пустотах, но и при “центральной” координации и даже при заметных смещениях (вплоть до 0.25 Å) обоих катионов вдоль всех трех осей в обоих направлениях.

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

DOI: 10.31857/S0044457X20070053

ВВЕДЕНИЕ

Исследования электрических и магнитных свойств неорганических кристаллов вызывают неизменный интерес [1, 2], но в основном посвящены сложным оксидам, относящимся к сегнетоэлектрикам (СЭ) типа смещения. У сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок свойства базируются на каркасе водородных связей, и их экспериментальное описание сложнее, так как установление их структуры требует применения не только методов типа РСА, но и методов, основанных на рассеянии нейтронов. Из анализа литературы по Н-связанным сегнетоэлектрикам различной природы следует, что к числу наиболее изученных (и экспериментально, и теоретически) на сегодня систем относятся материалы семейства KN_2PO_4 (KDP), прежде всего KDP и его дейтероаналог DKDP [3–10]. 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 серьезно различаться. 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 фазу относится к СЭ-типу, а

в системах с $\text{M} = \text{NH}_4$ (ADP и др.) – к анти-СЭ-типу. Различными с точки зрения размерности сетки Н/Д-связей оказываются и структурные свойства этих систем: в 12-ти из них, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$, она трехмерная (3d), тогда как во всех системах с $\text{M} = \text{Cs}$ она имеет ярко выраженный квазиодномерный (1d) характер.

Настоящая работа посвящена анализу только первого вопроса, поскольку особенности СФП в Cs-содержащих СЭ-материалах этого семейства частично проанализированы в работе [10]. Отметим, что первый вопрос, связанный с нахождением основных состояний в указанных системах с различными катионами, рассмотрен ранее в рамках предложенного квантово-химического (КХ) подхода [11–14]. В нем использован ряд модельных кластеров с сохранением взятого из опыта основного структурного элемента в виде двух сопряженных бисфеноидов, в узлах которых находятся PO_4 -тетраэдры с двумя Н-связями [15, рис. 3]. Однако расчет энергетике этих модельных систем с разными катионами был выполнен с применением только полуэмпирических методов (AM1, PM3 и др.). Постулированы две основные причины указанных различий в основных состояниях: первая связана с образованием четырех дополнительных Н-связей N–H...O с одним минимумом в ADP и его аналогах, вторая – с сильной виброн-

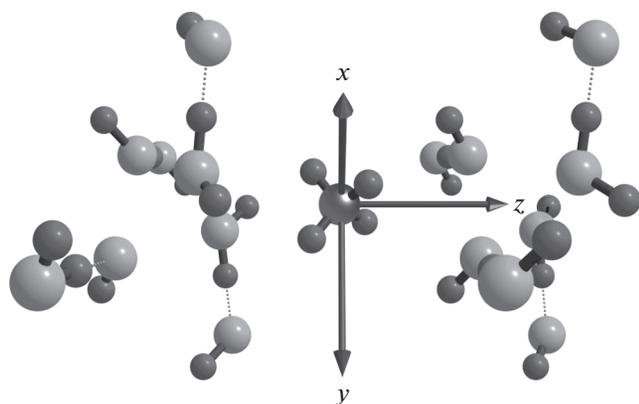


Рис. 1. Схематическое изображение модельного кластера.

ной связью любого щелочного катиона с атомами кислорода неводородного каркаса в KDP и его аналогах. Было интересно проверить эти выводы в рамках гораздо более экономичного структурного подхода, но с привлечением более современной методики КХ-расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельного кластера рассмотрена димерная 8-псевдоспиновая система, в которой оба PO_4 -тетраэдра с четырьмя Н-связями в каждом из них расположены вдоль оси c и взаимодействуют между собой и с каждым из указанных катионов, расположенных либо на этой же оси (рис. 1), либо с определенными смещениями в двух перпендикулярных направлениях. Расчеты электронного строения этих систем выполнены с сохранением разработанной ранее методики [15–19] с использованием различных неэмпирических методов (RHF, DFT и др.), в основном с базисом 6-311 + G**. Проверена пригодность применения упрощенных кластерных систем с моделированием только Н-связей в виде аниона $(\text{H}_3\text{O}_2)^-$ для каждой из них. Это позволяет применять и самые экономичные методы (RHF, DFT), и (в случае необходимости уточнения результатов) методы более высокого уровня (MP2, MP4, CCSD). Предложенная димерная кластерная модель с явным учетом различных катионов, на наш взгляд, интересна и с точки зрения исходного анализа основных особенностей образования доменных границ при участии соответствующих катионов [8, 20–24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ энергетики указанных Н-упорядоченных структур проводили в несколько стадий. На первой из них расчеты выполняли без учета катионов с опытными значениями параметра решетки

c в интервале 6.90–7.50 Å (нижнее значение относится к KDP, верхнее — к ADP). Во всех без исключения случаях расчеты приводили к выгодности анти-СЭ-упорядочения критических ионов (протонов/дейтеронов). Полученные энергетические оценки такой предпочтительности слабо зависят от величины параметра решетки и при $c = 7.50$ Å лежат в пределах от 0.75 (по данным DFT/B3LYP) до 1.45 ккал/моль (по данным RHF). Уточнение в рамках MP2 привело к промежуточному значению 1.27 ккал/моль. Уменьшение параметра c в указанных пределах несколько увеличивает приведенные оценки (на ~10%). Результаты этой серии расчетов играют роль эталонов сравнения для дальнейшего анализа.

Отметим, что полученные результаты на качественном уровне полностью совпали с выводами предыдущей структурной модели [12–14]. Сопоставление с полуэмпирическими оценками энергетики Н-упорядочения обоих типов показало, что последние заметно завышены.

На последующих этапах найдены энергии кластеров с разными катионами при обоих расстояниях. Подчеркнем, что расчеты любым методом (независимо от величины параметра c) приводят к гигантскому “сродству” исходного димерного кластера к любому катиону (≥ 600 ккал/моль).

Сначала было рассмотрено “центральное” расположение обоих катионов на оси c . Установлено, что в случае иона NH_4^+ предпочтительность анти-СЭ-упорядочения усиливается, но незначительно — изменения в полных энергиях не превышают 0.2 ккал/моль. Этот промежуточный вывод не зависит от методики расчета и справедлив при любых значениях параметра c из указанного интервала.

В следующей серии расчетов проанализирована устойчивость полученных результатов к изменению положения иона аммония. Отметим, что полная оптимизация геометрии кластера в этом случае оказывается неэффективной по сравнению с предварительной оптимизацией ориентации катиона аммония относительно каркаса исходного димерного кластера.

Рассмотрены энергетические последствия смещений атома азота вдоль оси c и перпендикулярных ей осей (в обоих направлениях) в пределах 0.05–0.25 Å в каждом случае. Такой вариант нахождения “оптимального” положения иона NH_4^+ еще раз подтвердил вывод о предпочтительности анти-СЭ-упорядочения в случае дигидрофосфата аммония. Из этой серии получено подтверждение основной причины такой предпочтительности, связанной с образованием дополнительных связей N–H...O. Разумность полученной при этом суммарной энергетики указанной предпочтительности (3–5 ккал/моль) частично проверена

Таблица 1. Оценки энергии для кластеров с катионом аммония

Параметр	RHF	B3LYP	MP2	
$r(\text{P-P}) = 7.50 \text{ \AA}$				
FE	-1266.577144	-1273.774272	-1270.653465	
AFE	-1266.579536	-1273.775777	-1270.655567	
$\Delta E_{\text{FE-AFE}}$, ккал/моль	1.50	0.94	1.32	
$r(\text{P-P}) = 6.90 \text{ \AA}$				
FE	-1266.549331	-1273.746697	-1270.628095	
AFT	-1266.551928	-1273.748317	-1270.630358	
$\Delta E_{\text{FE-AFE}}$, ккал/моль	1.63	1.02	1.42	
$r(\text{P-P}) = 7.50 \text{ \AA}$, B3LYP				
	←	→	↑	↓
N -смещение 0.05 \AA				
FE	-1273.775007	-1273.784276	-1273.780898	-1273.780897
AFE	-1273.777063	-1273.785149	-1273.782666	-1273.781614
$\Delta E_{\text{FE-AFE}}$, ккал/моль	1.29	0.55	1.11	0.45

Примечание. FE – ферроэлектрическая конфигурация, AFE – антиферроэлектрическая конфигурация. Горизонтальными стрелками показаны смещения вдоль оси z (рис. 1), вертикальными – вдоль оси x .

путем оценки энергии этих Н-связей. Последние, независимо от методики расчета, не превышают 1 ккал/моль и оказываются на порядок слабее сильных низкобарьерных связей $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$, которые определяют особенности СФП в семействе KDP и в других Н-связанных СЭ-материалах [3–8].

Точно таким же образом рассмотрено влияние катионов калия на характер упорядочения критических ионов. Результаты расчетов в этом случае (при добавлении в модельный кластер катионов K^+) приводят к изменению знака в разности полных энергий по сравнению с исходным димером. Полученные разности по абсолютной величине более чем вдвое (3–5 ккал/моль) превосходят соответствующие оценки из предыдущего случая, что еще более отчетливо указывает на изменение характера упорядочения псевдоспинов (табл. 2). Этот вывод получен в рамках традиционных КХ-методов (RHF, DFT) и при центральном положении катиона K^+ , что, на наш взгляд, не требует дополнительных уточнений с помощью методов более высокого уровня. Важно также отметить, что он получен при всех значениях параметра c . Как и в предыдущем случае, были учтены последствия возможных смещений катионов K^+ вдоль оси c и перпендикулярных ей осей в интервале $0.05\text{--}0.25 \text{ \AA}$. Эта серия расчетов была проведена в основном в рамках метода DFT. Наиболее интересным результатом этой серии является стабилизация, хотя и небольшая (≤ 0.5 ккал/моль), СЭ-упорядочения при смещениях катиона K^+ по оси c в сторону Н-связанных атомов кислорода PO_4 -тетраэдров, что в данном случае необходимо для объяснения

возникновения спонтанной поляризации вдоль этой же оси [3–8]. При смещении катиона в противоположном направлении, т.е. в сторону ковалентно-связанных атомов кислорода этих тетраэдров, эффект СЭ-упорядочения хотя и сохраняется, но ослабевает на величину ~ 1 ккал/моль.

Таким образом, высказанное ранее предположение об электронно-колебательной (вибронной) причине происхождения спонтанной поляризации в KDP и его аналогах, получило подтверждение и в использованном здесь варианте моделирования, который к тому же привел к разумной оценке величины одностороннего смещения ($\sim 0.06 \text{ \AA}$) катиона K^+ вдоль оси c [3–8]. Важно также подчеркнуть, что описанное выше наиболее выгодное в энергетическом отношении смещение иона K^+ естественным образом объясняется в рамках вибронной модели гетеролигандных соединений для (квази)тетраэдрических систем [25, 26], несмотря на значительные ($\sim 3 \text{ \AA}$) межатомные расстояния катион–кислород в соответствующих пустотах. Тем не менее эта задача в более полном ее варианте, т.е. с учетом смещений не только ионов калия, но и атомов фосфора в PO_4 -тетраэдрах, нуждается в дополнительном анализе. Можно надеяться, что это поможет лучше оценить погрешности, связанные с применением для систем с трехмерной сеткой Н-связей упрощенного способа моделирования.

Отметим также, что небольшие по величине смещения ионов K^+ (0.05 \AA) вдоль оси, перпендикулярной оси c в обоих направлениях, практически не влияют на характер упорядочения в водо-

Таблица 2. Оценки энергии для кластеров с катионом калия

Параметр	RHF		B3LYP	
$r(\text{P-P}) = 6.90 \text{ \AA}$				
FE	-1809.134484		-1816.918446	
AFE	-1809.128671		-1816.910233	
$\Delta E_{\text{FE-AFE}}$, ккал/моль	-3.65		-5.15	
$r(\text{P-P}) = 6.90 \text{ \AA}$, B3LYP				
	←	→	↑	↓
K-смещение 0.05 Å				
FE	-1809.134981	-1816.918504	-1816.917795	-1816.918420
AFE	-1809.128548	-1816.910137	-1816.908798	-1816.910062
$\Delta E_{\text{FE-AFE}}$, ккал/моль	-4.04	-5.25	-5.65	-5.24

Примечание. Горизонтальными стрелками показаны смещения вдоль оси z (рис. 1), вертикальными – вдоль оси x.

родной подсистеме. При этом небольшие изменения в энергетике модельного кластера при изменении его структуры (0.2 ккал/моль), как было проверено, обусловлены только особенностями моделирования в нем Н-связей.

В заключение сделаем еще один вывод из проведенного анализа влияния катионов на особенности СФП в рассмотренных системах. Для этого сопоставим полученные результаты КХ-анализа с участием описанного выше димерного кластера с катионами и рассмотренного ранее димерного кластера [27], в котором соседние PO_4 -тетраэдры являются Н-связанными. В первом случае основное состояние, определяемое природой катиона, сохраняется, а во втором – по причине симметрии изменяется. Это свидетельствует о том, что влияние на термодинамику СФП водородно-несвязанных между собой PO_4 -тетраэдров при образовании доменных границ с их участием по сравнению с Н-связанными тетраэдрами не только гораздо слабее, но и принципиально иное по сравнению с особенностями описания СФП.

В результате расчетов получена относительно слабая зависимость энергии основного состояния от смещений любого катиона даже в случае энергетически “невыгодных” направлений. Это говорит о сравнительно слабом влиянии обоих катионов на увеличение внутренней энергии при образовании доменных границ, хотя они полностью определяют характер упорядочения критических ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РФФИ (№ 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. *Chupakhina T.I., Mel'nikova N.V., Kadyrova N.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020043>
2. *Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Shipko M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 574. <https://doi.org/10.1134/S0036023619050115>
3. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
4. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Физматлит, 1973. 328 с.
5. *Вакс В.Г., Зиненко В.И.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 650.
6. *Bliinc R., Svetina S.* // Phys. Rev. 1966. V. 147. P. 430.
7. *Блинц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
8. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 241 с.
9. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
10. *Nelms R.J., Tun Z., Kuhs W.F.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 125.
11. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 76. [*Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. С. 73.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620010076>
12. *Левин А.А., Долин С.П., Лебедев В.Л.* // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. С. 1321.
13. *Лебедев В.Л., Левин А.А., Долин С.П.* // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. С. 1683.
14. *Левин А.А., Долин С.П., Лебедев В.Л.* // Химическая физика. 1995. Т. 14. С. 84.
15. *Левин А.А., Долин С.П., Михайлова Т.Ю.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 5. С. 139.
16. *Levin A.A., Dolin S.P.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39.

17. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Levin A.A. // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 10165.
18. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2010. V. 110. P. 77.
19. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202.
20. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
21. Сидоркин А.С. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 293.
22. Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M. // Phys. Rew. E. 2005. V. 71. P. 046111.
23. Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M. // e-Print arXiv: Cond-mat/0505502.
24. Мейлихов Е.З. Российская наука. М.: Октопус, 2006. 392 с.
25. Levin A.A., D'yachkov P.N. Heterolygand molecular systems. London: Taylor & Francis, 2002. 271 p.
26. Долин С.П., Диков Ю.П., Рехарский В.И. // Геохимия. 1988. Т. 7. С. 915.
27. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. № 4. С. 522. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2004022>