

УДК 537.226.33

Квантовая химия водородно-связанных материалов. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики

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

АЛЕКСАНДР АРОНОВИЧ ЛЕВИН — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: квантовая химия, теория твердого тела.

СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ ДОЛИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, и.о.заведующего лабораторией квантовой химии ИОНХ РАН. Область научных интересов: квантовая химия, теория химических реакций.

ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА МИХАЙЛОВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии ИОНХ РАН. Область научных интересов: квантовая механика молекул, квантовая динамика.

119991 Москва, Ленинский просп. 31, ИОНХ РАН, тел.(495)955-48-20, E-mail levin@igic.ras.ru

Эта статья посвящена новому направлению в квантовой химии твердого тела — применению квантово-химических подходов и вычислительных методов к изучению водородно-связанных материалов. Такие материалы представляют интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но и в прикладном отношении как сегнетоэлектрики [1], кристаллы нелинейной оптики [2] и суперпротонные проводники [3], перспективные, в частности, для использования в водородных топливных батареях [4, 5].

В статье рассмотрены сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики с межмолекулярными и внутримолекулярными симметричными сильными водородными связями, а также их дейтероаналоги. Главное внимание уделено тем свойствам Н/Д-связанных кристаллов, которые позволяют их выделить в самостоятельный класс специфических функциональных материалов. Поскольку квантовая химия таких материалов только начала систематически развиваться (в значительной мере в работах авторов статьи), предлагаемый обзор неизбежно носит фрагментарный характер и основан на результатах этих работ.

Н/Д-связанные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики

Предварительное представление о рассматриваемых сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических материалах можно получить из рис. 1, изображающего структуру наиболее известного из них — дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (сокращенно KDP), типичного представителя семейства, имеющего общий состав $\text{M}(\text{H}/\text{D})_2\text{AO}_4$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и $\text{A} = \text{P}$ или As [1, 6]. Линейные симметричные водородные связи длиной около 2,50 Å, соединяющие в кристалле KDP соседние PO_4 -тетраэдры, могут находиться каждая в двух эквивалентных состояниях: $\text{O}—\text{H}\dots\text{O}$ либо $\text{O}\dots\text{H}—\text{O}$. Они

отвечают двум возможным равновесным позициям протона, которые разделены расстоянием 0,36 Å.

При атмосферном давлении и температуре выше критической точки ($T_c = 123 \text{ K}$) все протоны в кристалле хаотически распределены по обеим позициям. При температуре T_c происходит структурный фазовый переход, когда такая неупорядоченная параэлектрическая фаза (парафаза) кристалла переходит в протонно-упорядоченную низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу. В последней из четырех атомов Н, ближайших к каждому PO_4 -тетраэдру, два, например, «нижних» атома водорода находятся на коротких рас-

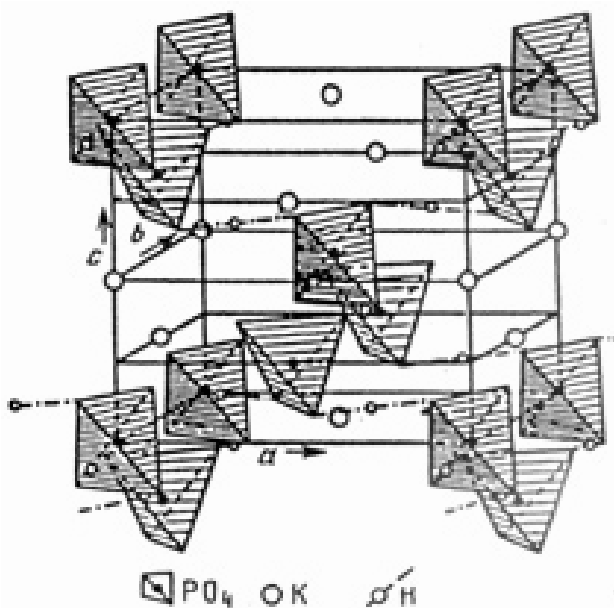


Рис. 1. Кристаллическая структура KN_2PO_4

стояниях 1,07 Å, отвечающих ковалентным связям О—Н, а два «верхних» атома Н — на длинных расстояниях 1,43 Å, соответствующих водородным связям О...Н. Возможна и обратная ситуация, когда оба сорта атомов Н меняются ролями.

Очевидно, такое упорядочение атомов Н и их ядер-протонов приводит к появлению в сегнетоэлектрической фазе как локальных дипольных моментов у каждой отдельной структурной единицы, так и макроскопической спонтанной поляризации P_s кристалла вдоль оси z , не требующей внешнего электрического поля для своего поддержания.

При несколько ином составе соединения — для дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ парафаза при температуре ниже другой критической точки (148 К) переходит в низкотемпературную антисегнетоэлектрическую фазу. В этой фазе упорядочение протонов Н-связей также приводит к появлению локальных дипольных моментов, но локальные моменты разных структурных единиц параллельны плоскости xu и компенсируют друг друга так, что макроскопическая поляризация образца не возникает. Коллективному переносу протонов вдоль Н-связей (на десятые доли

Å) при сегнето- или антисегнетоэлектрическом упорядочении протонной подсистемы сопутствуют менее значительные смещения атомов Р и катионов K^+ либо атомов Р и ионов NH_4^+ (сотые доли Å). Более или менее сходное поведение характерно и для других Н/D-связанных сегнето- и антисегнетоэлектриков, некоторые из них обсуждаются ниже.

Распределение заряда и спонтанная поляризация

Первые теоретические оценки спонтанной поляризации кристалла KN_2PO_4 были получены еще в 50—60-х годах прошлого столетия [6] с использованием распространенной в то время ионной модели кристаллов. Попытки рассчитать величину спонтанной поляризации P_s Н-связанного сегнетоэлектрика в рамках современных представлений квантовой химии были осуществлены много позже. Расчеты распределения заряда и величины P_s для KDP [7, 8] первоначально выполнялись на примере модельного битетраэдрического кластера $[(\text{HO})_3\text{PO}-\text{H}\dots\text{OP}(\text{OH})_3]^+$ (рис. 2а), воспроизводящего в идеализированном виде аналогичный фрагмент структуры кристалла. Расстояния Р—О, О—Н и О...Н заимствовались из дифракцион-

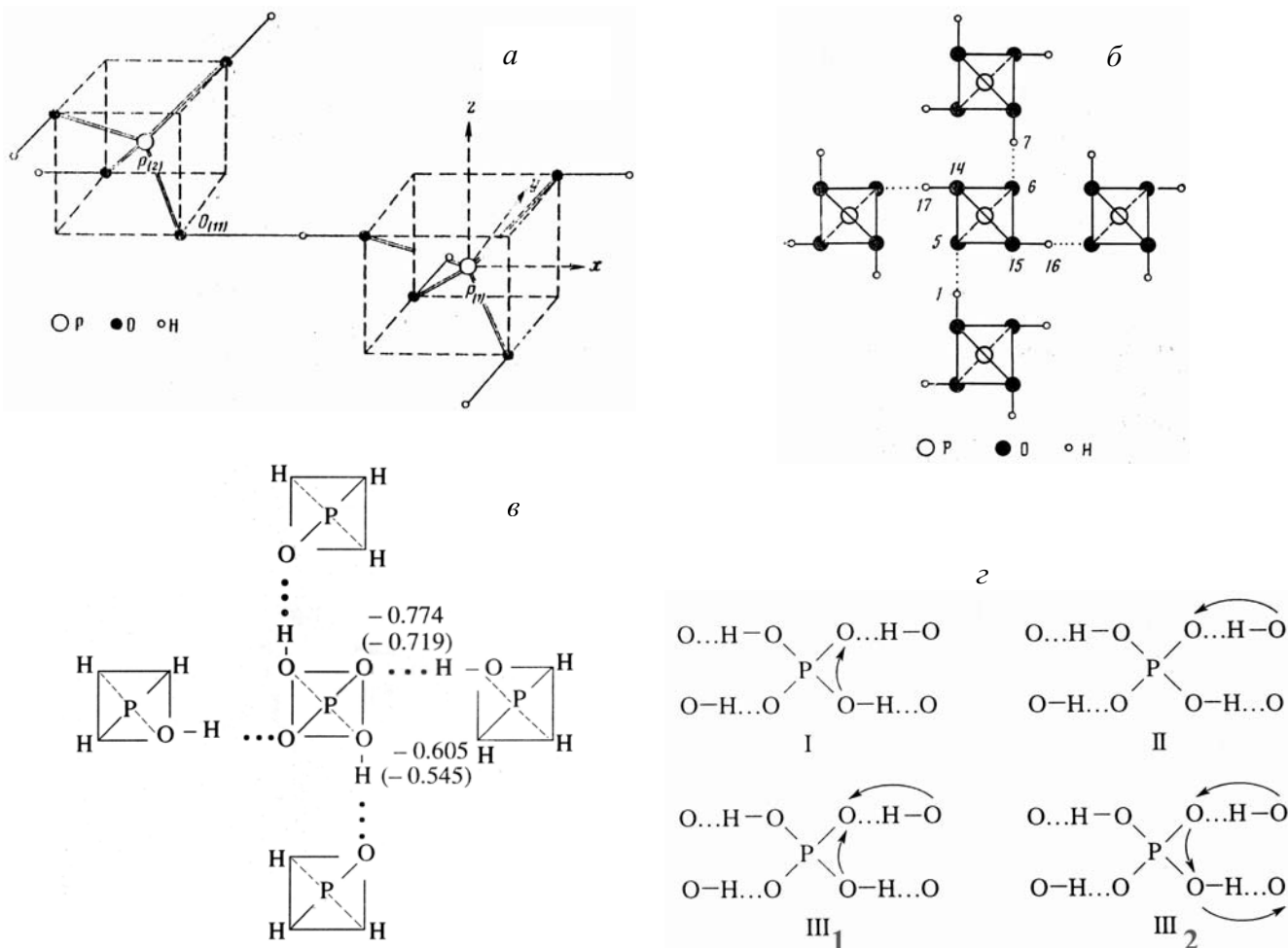


Рис. 2. Расчеты распределения заряда и каналы его переноса в кристалле KN_2PO_4 :

а — битетраэдрический кластер; б — пентатетраэдрический кластер; в — упрощенный пентатетраэдрический кластер, числа на рисунке показывают эффективные заряды атомов О, рассчитанные с использованием канонических МО (без скобок) и локализованных МО (в скобках); г — каналы переноса заряда: I — внутримолекулярный перенос, II — межмолекулярный перенос, III₁ и III₂ — результирующий перенос

ных данных. Расчеты методом Хартри—Фока (RHF) производились в базе STO-3G для занятых АО фосфора и кислорода и для 1s-АО водорода. Применялась также полуэмпирическая схема MNDO/H, специально ориентированная на описание Н-связанных систем [9]. В последнем случае разность отрицательных малликовских зарядов водородно- и ковалентно-связанных атомов $O_{O...H}$ и O_{O-H} составляет примерно $-0,2$, а положительный заряд мостиковых атомов Н равен приблизительно $0,35$. В результате для аниона $[H_2PO_4]^-$ в сегнетоэлектрической фазе кристалла KH_2PO_4 было получено значение дипольного момента $\mu_a = -4,8$ Д, что довольно близко к величине $\mu_a = -6,3$ Д, найденной из экспериментального значения спонтанной поляризации кристалла KH_2PO_4 [10]; оба значения определялись при выборе начала координат в центре PO_4 -тетраэдра.

Для сопоставления были выполнены MNDO/H-расчеты пентатетраэдрического кластера $[H_{16}(PO_4)_5]^+$ (рис. 2б) с четырьмя мостиковыми и двенадцатью концевыми атомами водорода, в котором центральный PO_4 -тетраэдр окружен четырьмя такими же тетраэдрами, как в реальном кристалле KH_2PO_4 . Распределение заряда в центральном PO_4 -тетраэдре и на мостиковых атомах Н, сходное с полученным ранее, приводит к значению $\mu_a = -4,1$ Д. Отметим также, что в этом случае, как и в битетраэдрическом кластере, оптимизация положения атома фосфора в центральном тетраэдре неплохо воспроизводит экспериментально наблюдаемое в сегнетоэлектрической фазе кристалла KH_2PO_4 смещение атома Р по направлению от атомов O_{O-H} к атомам $O_{O...H}$. Рассчитанное укорочение связи $P-O_{O...H}$ составляет $0,02$ Å, что почти совпадает с экспериментальной оценкой $0,02-0,03$ Å [11].

Каналы переноса заряда

Заряды на атомах недостаточно детально описывают перераспределение заряда в кристалле при упорядочении протонов, поскольку не показывают заселенностей отдельных АО, участвующих в межатомных связях. В наших работах [12,13] для их нахождения в кристалле KH_2PO_4 использовалось преобразование по Бойсу [14] занятых канонических МО к локализованным МО в модельном пентатетраэдрическом кластере $[H_4PO_4 \cdot 4OPH_3]^+$ (см рис. 2в), где по сравнению с кластером 2б, концевые связи $P-OH$ заменены связями $P-H$. В составе локализованных МО с хорошей точностью были выделены (гибридные) АО, либо принимающие участие в химических связях, либо отвечающие неподеленным парам электронов. Сопоставление заселенностей этих АО наглядно демонстрирует пути (каналы) переноса электронного заряда при изменении положения протонов Н-связей и обнаруживает несколько неожиданный характер переноса заряда.

Априори можно было предположить, например, что при сегнетоэлектрическом упорядочении протонов избыточная электронная плотность на каждом атоме $O_{O...H}$ в основном переносится с атомов O_{O-H} того же PO_4 -тетраэдра (внутримолекулярный механизм — рис. 2г, I). Альтернативным является межмолекулярный механизм переноса (II). Возможны и смешанные механизмы (III₁ или III₂). В действительности оказалось, что избыточная электронная плотность на атомах $O_{O...H}$ создается в основном за счет межмолеку-

лярного переноса на каждый из них около $0,2$ отрицательного заряда с атомов O_{O-H} соседних PO_4 -тетраэдров. Такой перенос частично компенсируется (рис. 2г, III₂) обратным переносом примерно $0,1$ отрицательного заряда по внутримолекулярным каналам, что и приводит к результирующей разнице зарядов почти в $0,2$ электрона между атомами $O_{O...H}$ и O_{O-H} кристалла и к указанному выше электронному вкладу в величины μ_a и P_s .

Иными словами, атомы O_{O-H} играют роль межмолекулярных доноров и внутримолекулярных акцепторов электронной плотности, в то время как атомы $O_{O...H}$, напротив, — внутримолекулярные доноры и межмолекулярные акцепторы электронов. Подобное поведение указывает на аналогию между стереохимией AO_4 -тетраэдров в материалах семейства KDP и геометрией гетеролигандных молекул AL_2X_2 типа CH_2F_2 , $PH_2F_2^+$ и т.п. [15]. В последних наблюдается укорочение связей А—донор и удлинение связей А—акцептор по сравнению с исходными гомолигандными системами, объясняемое в рамках теории возмущений второго порядка изменением адиабатического потенциала гомолигандной системы при замещении лигандов [16, 17]. Сходное явление имеет место и в сегнетоэлектриках типа KDP. При переходе парафазы—сегнетоэлектрической фазы атом фосфора в каждом AO_4 -тетраэдре смещается из его центра от атомов O_{O-H} к атомам $O_{O...H}$, что и приводит к изменению соответствующих длин связей А—О.

Аналогичный анализ заселенностей локализованных АО, проведенный для слоя органического кристалла квадратной кислоты $H_2C_4O_4$ и молекулярной цепочки в кристалле 1,3-циклогександиона, содержащих сопряженные связи, показывает, что закономерности, выявленные на примере кристалла KH_2PO_4 , обнаруживаются и в этих системах. Однако межмолекулярный перенос заряда происходит в основном по σ -связям, а внутримолекулярный перенос — главным образом с участием *рл*-АО углерода и кислорода [13].

Сегнетоактивное поведение кристаллов KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$

Известно, что все материалы $M(H/D)_2AO_4$ ($M = K, Rb$ и Cs) семейства KDP — сегнетоэлектрики, а материалы, в которых $M = NH_4$ — антисегнетоэлектрики [1], хотя физико-химические причины этого различия с определенностью не установлены. При изучении поведения катионов M^+ в $H_2AO_4^-$ -каркасе в процессе сегнето- или антисегнетоэлектрического упорядочения протонов были рассмотрены [18, 19] три модельных кластера с заполненными электронными оболочками: показанный на рис. 3 кластер $[M(H_2PO_4)_6]^{5-}$ (I), близкий к нему по составу и строению кластер $[M(H_4PO_4)_6]^{7+}$ (II), а также кластер $[M(H_4PO_4)_2(H_2PO_4 \cdot HO-PH_3)_4]^{3+}$ (III). Из них I и II моделируют окружение M^+ в первой координационной сфере шесть PO_4 -тетраэдрами (рис. 3), а в III учтены также тетраэдры из второй координационной сферы катиона M^+ [19].

Расчеты выполнялись методами MNDO и MNDO/H, при этом ионы аммония фигурировали как таковые, а катионы калия, рубидия и цезия заменялись ионами Na^+ , Li^+ и точечным зарядом q^+ из-за отсутствия в использованных полуэмпирических схемах необходимых параметров для K, Rb и Cs.

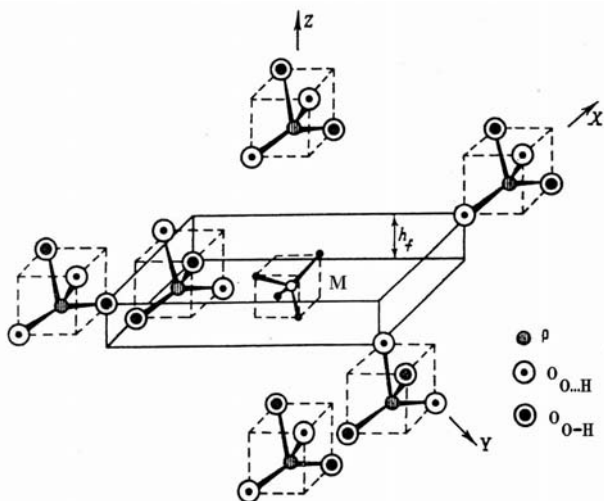


Рис. 3. Ближайшее окружение катиона M^+ в кристаллах MH_2PO_4 : кластер I.

В центре кластера M расположен либо ион NH_4^+ (изображен на рисунке), либо ион щелочного металла. Показано антисегнетоэлектрическое упорядочение протонов. При их сегнетоэлектрическом упорядочении группы $O-H$ находятся на верхнем, а ионы O^- , моделирующие группы $O...H$, на нижнем ребре каждого тетраэдра из окружения катиона M^+ .

Расстояния R_e , R_a между центром кластера M и ближайшими к центру экваториальными и аксиальными атомами кислорода (см. рис. 3) заимствовались из дифракционных данных по экваториальным и аксиальным межатомным расстояниям $K-O$, $N-O$ в кристаллах KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$.

В результате оказалось, что для «пустых» кластеров I и II, т.е. без катиона M^+ , антисегнетоэлектрическое упорядочение протонов всегда энергетически выгоднее сегнетоэлектрического упорядочения, причем наличие иона NH_4^+ в центре кластера обеспечивает дальнейшую стабилизацию системы. Вычисленные профили потенциальной энергии указывают на небольшое смещение (сотые доли Å) иона аммония из центра кластера в плоскости xy , отвечающее образованию связей $N-H...O$, существование которых было предположено ранее [20, 21].

В случае кластера III использование для R_e , R_a упомянутых выше экспериментальных межатомных расстояний $N-O$ приводит к выводам, полученным для кластеров I и II. Однако переход к значениям R_e , R_a , заимствованным из данных для KH_2PO_4 , качественно меняет ситуацию. Даже в «пустом» кластере энергетически выгодным становится сегнетоэлектрическое упорядочение протонов. При этом ион Na^+ в центре сегнетоэлектрического кластера способствует его дальнейшей стабилизации и предпочтительно смещается вдоль оси z (на $0,01 \text{ \AA}$).

Псевдоспиновый гамильтониан и молекулярное поле

Для изучения структурного фазового перехода парафаза — упорядоченная фаза в микроскопической теории водородно-связанных материалов применяют статическую и динамическую псевдоспиновые модели

Изинга [1, 22]. В первой из них используют псевдоспиновый гамильтониан,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (1)$$

который описывает суммарную энергию эффективных двухчастичных взаимодействий между протонами или дейтеронами H/D -связей в кристалле с помощью параметров взаимодействия модели Изинга J_{ij} (ниже для краткости будем говорить, что J_{ij} отвечают взаимодействию между i -ой и j -ой H/D связями).

В этом классическом (не квантовом) варианте под σ_i подразумевают псевдоспиновые переменные, каждая из которых принимает два значения $\sigma_i = (+1, -1)$ соответственно двум равновесным положениям протона/дейтерона на i -ой H/D -связи: $O-H...O$ или $O...H-O$.

В динамической (квантовой) версии псевдоспиновый гамильтониан имеет вид:

$$H = -\Omega \sum_{i=1}^N \sigma_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (2)$$

Здесь Ω — параметр тунnelирования, учитывающий квантовое движение протона или дейтерона вдоль каждой H/D -связи и примерно равный половине энергетической щели Δ_{01} между основным и первым возбужденным колебательными состояниями протона/дейтерона в соответствующем двухъямном потенциале (рис. 4); параметры J_{ij} имеют в общем тот же физический смысл, что и в (1), а σ_i^x , σ_i^z — стандартные матрицы операторов Паули, записанные в базисе волновых функций протона/дейтерона, локализованного в отдельных потенциальных ямах его двухъямного потенциального профиля на i -ой H/D -связи.

В простейшей теории среднего поля — приближении молекулярного поля — критическая температура T_c структурного фазового перехода из высокотемпературной (параэлектрической) фазы в низкотемпературную упорядоченную фазу определяется формулой [1, 22]:

$$T_c = \left(\frac{J_0}{k_B} \right) \left(\frac{2\Omega}{J_0} \right) \left[\ln(1 + \frac{\Omega}{J_0}) - \ln(1 - \frac{\Omega}{J_0}) \right]^{-1} \quad (3)$$

где $J_0 = \sum_j J_{ij}$ параметр молекулярного поля; k_B — постоянная Больцмана.

Из (3) вытекает простой критерий наличия структурного фазового перехода:

$$\text{переход существует при } \Omega/J_0 < 1 \quad (4a)$$

$$\text{переход отсутствует при } \Omega/J_0 \geq 1 \quad (4b)$$

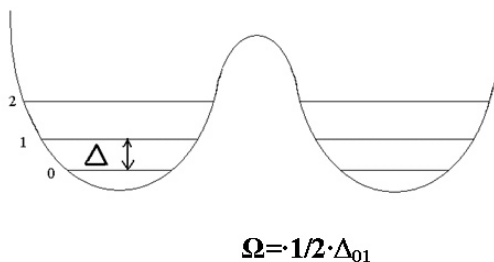


Рис. 4. Потенциальный профиль и колебательные уровни протона/дейтерона

Механизмы формирования параметров Изинга

В традиционной теории Н-связанных материалов параметры гамильтонианов (1) и (2) не вычислялись, их находили конкретно для каждого материала путем подгонки («фитинга») под измеренные для него значения ряда физических характеристик (типичные примеры см. в [22–24]). Соответственно, в качественном отношении одна из основных задач квантовой химии таких материалов состоит в выяснении физико-химических механизмов формирования параметров гамильтонианов (1) и (2), а в количественном отношении — в теоретическом вычислении этих параметров, что необходимо для понимания связи свойств рассматриваемых материалов с их химическим составом и строением, а также для обоснованного молекулярного дизайна подобных материалов. При этом особое внимание следует уделить параметрам Изинга, поскольку, в отличие от четкой дефиниции параметра Ω , приведенное выше определение параметров J_{ij} не дает возможности конкретизировать механизм их формирования и способ вычисления.

Прямой электростатический механизм

Простейший механизм формирования параметров Изинга, указанный еще в 1963 году в работе [25], состоит в электростатическом взаимодействии реверсируемых диполей, возникающих при переносе заряда протонов/дейтеронов между их равновесными позициями на Н/D-связях. В рамках этого механизма параметры J_{ij} можно найти по формуле [22]:

$$J_{ij} = \frac{1}{4} [V_{ij}(+, -) + V_{ij}(-, +) - V_{ij}(+, +) - V_{ij}(-, -)] \quad (5)$$

где $V_{ij}(\alpha, \beta)$ ($\alpha, \beta = +, -$) — энергии кулоновского взаимодействия двух точечных протонов/дейтеронов, расположенных в их равновесных позициях (α, β) на Н/D-связях i и j .

Такой механизм довольно долго считали реалистичным. Однако затем было отмечено [26], что при нахождении $V_{ij}(\alpha, \beta)$ нужно использовать не заряды «голых» протонов, а эффективные заряды атомов водорода, которые были оценены [26] по Малликену и Левдину на основе кластерных полуэмпирических (MNDO/Н, AM1, PM3) и *ab initio* (RHF/3-21 и RHF/6-31) расчетов кристаллов KH_2PO_4 , квадратной кислоты [8], а также кристаллов типа $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и их дейтероаналогов (семейство ТКНС, см. ниже). Для всех этих материалов, различных по составу и размерности сетки Н-связей, было найдено [26, 27], что рассчитанные на основе прямого электростатического механизма значения параметров Изинга составляют максимум 10–30 К. Подобные значения в несколько раз, а иногда на порядок меньше их «экспериментальных» значений, полученных с помощью фитинга, так что прямой электростатический механизм заведомо нельзя всегда считать адекватным.

Непрямой электростатический механизм и электростатическая модель

Под непрямой электростатический механизм формирования параметров Изинга следовало бы понимать взаимодействие реверсируемых диполей, индуцированных переносом протонов/дейтеронов в «неводородном» каркасе кристалла, однако фактически

всегда реализуется комбинация прямого и непрямого механизмов [26, 27]. Такой комбинированный электростатический механизм формирования параметров Изинга кажется правдоподобным для материалов с нульмерной (0-D) сеткой Н/D-связей, например, для кристаллов семейства ТКНС, в которых основными сегнетоактивными структурными единицами являются изолированные димеры $[(\text{H/D})(\text{AO}_4)_2]^{3-}$. Тогда параметры J_{ij} можно вычислять по формуле (5), но подлагаемыми $V_{ij}(\alpha, \beta)$ в этой формуле следует понимать энергии взаимодействия суммарных пространственных распределений заряда в i -ом и j -ом димерах соответственно для α - и β -позиций протонов/дейтеронов. Как было показано путем расчетов указанных распределений и вычисления энергий их взаимодействия, подобный подход — электростатическая модель [28, 29] — приводит к реалистическим значениям параметров Изинга, которые в разумных пределах согласуются с результатами «безмодельного» расчета в рамках метода псевдоспиновых кластеров (см. ниже).

Непрямой неэлектростатический механизм

Механизм, совершенно отличный от двух предыдущих, реализуется в материалах с ненулевой размерностью сетки Н-связей, таких как кристаллы семейства KDP или слой кристалла квадратной кислоты. В подобных материалах любая молекулярная структурная единица окружена атомами водорода, каждый из которых связан с ней либо ковалентной (О—Н), либо водородной (О...Н) связью. Хорошим примером может служить кристалл KH_2PO_4 , в котором такой единицей является PO_4 -тетраэдр. Замена некоторых связей О—Н на О...Н, равно как и обратный процесс, приводит к перестройке электронной структуры и к изменению адиабатического потенциала тетраэдра, так что перераспределение атомов водорода/дейтерия во всем кристалле по их равновесным позициям на Н/D-связях ведет к изменению энергии кристалла. В рамках теории возмущений второго порядка это изменение можно найти, применяя методы электронно-колебательной (вибронной) теории гетеролигандных молекулярных систем [15–17] и принимая во внимание, что каждый атом Н/D связан одновременно с двумя PO_4 -тетраэдрами, причем его связь с одним тетраэдром является ковалентной, а с другим — водородной. Такой подход приводит [15, 26, 30] к записи энергии кристалла в форме (1), где в автоматически получающиеся при этом аналитические выражения для параметров J_{ij} входят характеристики молекулярно-орбитальной структуры PO_4 -тетраэдра, а также его вибронные и силовые константы, что позволяет определить параметры Изинга из результатов расчета.

Аналитическое выражение параметров Изинга удобно также для качественного анализа зависимости сегнето/антисегнетоэлектрических характеристик материала от его состава и дейтерирования Н-связей [19].

Семейство ТКНС

Переходя к применению гамильтонианов (1) и (2) для изучения конкретных материалов, начнем с семейства, включающего кристаллы состава $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ и их дейтероаналоги $\text{M}_3\text{D}(\text{AO}_4)_2$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ (принятая аббревиатура — семейство ТКНС, см. рис. 5а) [31, 32].

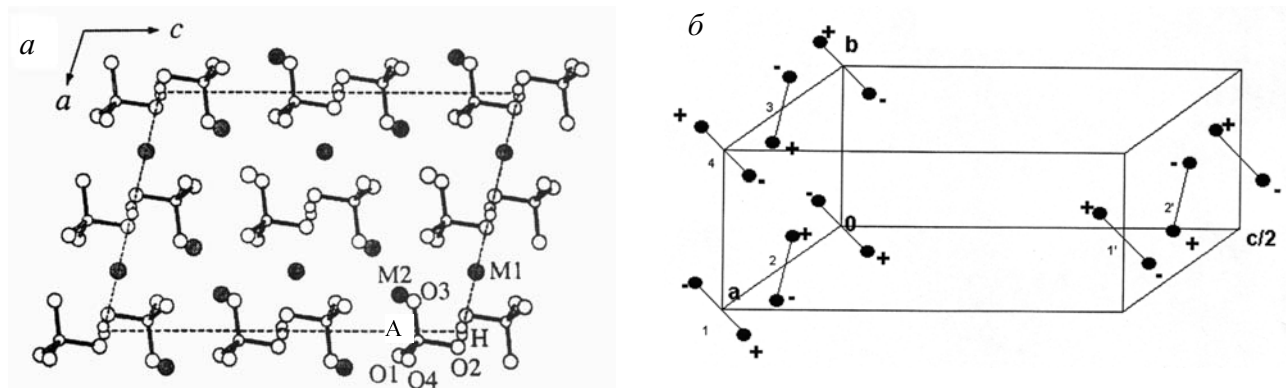


Рис. 5. Структура кристаллов семейства ТКНС:

a — проекция структуры на плоскость (010), показаны две возможные позиции каждого атома Н [32]; *b* — Н/Д-связи в элементарной ячейке, цифрами 1, 2, 3, 4 пронумерованы ближайшие соседние Н/Д-связи, знак «+» отвечает ковалентно связанному атому кислорода, знак «-» — водородно-связанному атому, векторы «-» → «+» соответствуют направлению диполей Н/Д-связей. При учете лишь параметров Изинга J_{12} , J_{13} , J_{14} изображенное распределение псевдоспинов, равно как и все другие, полученные обращением их знаков в любых плоскостях, параллельных *ab*, отвечают самой низкой энергии Изинга (1)

Расчеты параметров Изинга

Как было отмечено выше, 0-D характер сетки Н/Д-связей позволяет вычислить для материалов ТКНС параметры J_{ij} на основе упомянутой выше электростатической модели, используя при этом дифракционные данные по геометрии димеров $(\text{H/D})(\text{AO}_4)^{3-}$ и их расположению в кристаллической решетке. Однако для более точного расчета параметров Изинга удобнее применять безмодельный подход [28, 29], который будем именовать методом псевдоспиновых (иногда ради краткости просто — спиновых) кластеров. В одном из вариантов этого метода для вычисления нужного набора параметров Изинга выделяют один кластер, содержащий структурные единицы кристалла, соединенные теми Н/Д-связями, взаимодействия между которыми отвечают искомым изинговским параметрам. Значения полной энергии кластера при всех возможных распределениях протонов по их равновесным позициям на Н/Д-связях выражают в терминах параметров J_{ij} . Одновременно эти энергии рассчитывают с помощью какой-либо квантово-химической вычислительной процедуры. Тогда значения искоемых параметров J_{ij} можно определить из полученной системы уравнений.

Такой подход был применен [33] для нахождения наибольших по абсолютной величине независимых параметров Изинга J_{12} , J_{13} и J_{14} , отвечающих взаимодействию протонов/дейтеронов — первых, вторых и третьих ближайших соседей в кристалле (см. рис. 5б). Расчеты четырехспинового кластера, содержащего четыре димера Н/Д(AO_4)₂, при 16-ти возможных распределениях протонов/дейтеронов на Н/Д-связях выполнялись в основном на уровне RHF в базисах типа 6-311G. С целью сравнения использовались теория возмущений Мёллера—Плессе (MP2, MP4), а также экономичная псевдопотенциальная схема PP-SBK. В качестве примера приведем вычисленные последним способом [33] значения трех указанных выше параметров J_{ij} для $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (98, 22, -36 К) и для $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ (156, 36, -55 К), демонстрирующие их

зависимость от степени взаимной удаленности Н/Д-связей и от дейтерирования материала. Аналогичные значения для шести других материалов ТКНС-семейства см. в [33].

Расчеты параметра туннелирования

При нахождении туннельных параметров Ω для рассматриваемых материалов использовались потенциальные профили протонов в димерах $[\text{O}_3\text{AO}—\text{H}…\text{OAO}_3]^{3-}$, аппроксимированные биквадратичной функцией $U(x) = (U_0/a^4)(x^2 - a^2)^2$, где U_0 и $2a$ — высота и ширина барьера переноса протона/дейтерона. В обсуждаемом случае величины U_0 и $2a$ оценены путем интерполяции по данным RHF и MP2 расчетов в базисном наборе 6-311++(2d,2p), поскольку, как правило, RHF завышает, а MP2 занижает параметры барьеров. Для уточнения полученных результатов профили дополнительно корректировались [33] с целью учета отклонения наблюдаемых дифракционными методами позиций протонов/дейтеронов от минимумов двухъямного потенциального профиля.

С использованием построенных профилей рассчитывались энергетические уровни протонов/дейтеронов методом [34] численного решения одномерного уравнения Шрёдингера с заданным потенциалом. Наконец, для каждого материала соответствующее значение параметра Ω находилось как половина разности энергий двух самых низких колебательных уровней в двухъямном адиабатическом потенциале ядра изотопа водорода. Таблица значений параметра туннелирования для восьми материалов семейства ТКНС представлена в статье [33]. Здесь в качестве примера приведем округленные значения Ω для $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$: 430—440 К и 90—100 К, соответственно. Эти значения наглядно демонстрируют резкое уменьшение Ω при дейтерировании материала из-за большей массы дейтерона, а также в результате роста межатомного расстояния $\text{O}…\text{O}$ и сопутствующего увеличения расстояния между двумя равновесными позициями ядра тяжелого изотопа водорода (эфф. эффект Уббелюде).

Структурный фазовый переход в упорядоченную фазу

На примере семейства ТКНС проиллюстрируем, как параметры псевдоспиновых гамильтонианов (1) и (2), вычисленные с применением квантовохимических методов, можно использовать для объяснения и предсказания структурных и термодинамических свойств Н/D-связанных материалов.

Рассмотрим сначала применение модели Изинга к теоретическому определению расположения дейтеронов в упорядоченной низкотемпературной фазе полностью дейтерированных кристаллов семейства ТКНС (в недейтерированных образцах упорядоченная фаза не возникает, см. ниже). Поскольку в этой фазе отсутствует перенос дейтеронов, проблему можно попытаться решить, воспользовавшись формулой (1) и подобрав набор псевдоспинов σ_i , отвечающий наиболее низкой энергии Изинга. Такие распределения псевдоспинов (см. рис. 5б) были найдены в работе [35]. Они все согласуются с экспериментально установленным антисегнетоэлектрическим характером низкотемпературной фазы дейтерированных представителей семейства ТКНС. Помимо этого, из предложенных структур дейтеронной подрешетки следует наблюдаемое при низкотемпературном переходе удвоение параметра b параэлектрической $A2/a$ -ячейки кристалла [36]. Предсказанная схема совместима и с удвоением ее параметра c , также отмеченным в работе [36].

Применим теперь критерий (4) к паре соединений $K_3H(SO_4)_2$ и $K_3D(SO_4)_2$, используя для них вычисленные и приведенные выше параметры J_{ij} и Ω и учитывая, что в этом случае $J_0 = 2J_{12} + 4J_{13} + 2J_{14}$. Тогда для второго материала должен реализоваться структурный переход в упорядоченную фазу, поскольку $\Omega/J_0 < 1$.

Такая фаза, как показывает рис. 5б, относится к антисегнетоэлектрическому типу. В то же время для первого соединения переход в упорядоченную фазу должен отсутствовать, поскольку $\Omega/J_0 > 1$. Аналогичная ситуация отмечается и для других Н/D-пар материалов семейства ТКНС [33]. Она согласуется с экспериментальными данными [32] и объясняется тем, что квантовые флуктуации протонов, в отличие от дейте-

ронов, в рассматриваемых материалах слишком велики и приводят к сохранению неупорядоченного, параэлектрического состояния при всех температурах (так называемое квантовое параэлектрическое поведение). Правда, нужно отметить, что по калориметрическим данным [32] в кристалле $K_3H(SeO_4)_2$ все же обнаруживается фазовый переход при ≈ 20 К, однако его связь с упорядочением протонной подсистемы не очень ясна.

Кристаллические производные гидроксифеналена

Органические молекулы с двумя возможными таутомерными состояниями представляются подходящими структурными единицами для сегнето- и антисегнетоэлектрических материалов. Успешная реализация этой идеи [37, 38] привела к синтезу нового семейства 0-D материалов с внутримолекулярными Н/D-связями — 5X-производных 9-гидроксифеналена (сокращенно 5X-9НРО) и его дейтероаналога (рис. 6), где X = Br [39, 40], I [41, 42] и CH_3 [37, 38]. Как было экспериментально установлено, оба галогенопроизводных 9НРО подобно соединениям $M_3H(AO_4)_2$, проявляют низкотемпературное квантовое параэлектрическое поведение вплоть до 4 К, а 5Br-9DPO и возможно 5I-9DPO переходят в упорядоченную фазу при температуре соответственно ниже 20 и 25 К. Такой экстремально выраженный термодинамический Н/D-изотопный эффект отсутствует у соединений 5 CH_3 -9(Н/D)РО, в которых низкотемпературное упорядоченное антисегнетоэлектрическое состояние реализуется ниже 40 К как для протонированной, так и для дейтерированной форм. Ради краткости мы ограничимся здесь обсуждением лишь галогенопроизводных 9(Н/D)РО [43, 44] (трактовку CH_3 -производного см. в [43]).

Параметры псевдоспинового гамильтониана

Для объяснения температурной зависимости фазового состояния кристаллических производных 9(Н/D)РО были рассчитаны параметры Ω и J_{ij} . Параметры туннелирования Ω находились путем интерполяции между данными RHF/3-21G и B3LYP/6-311G(2d,2p) расчетов для изолированной молекулы 9-гидроксифеналена. Вычисления потенциального

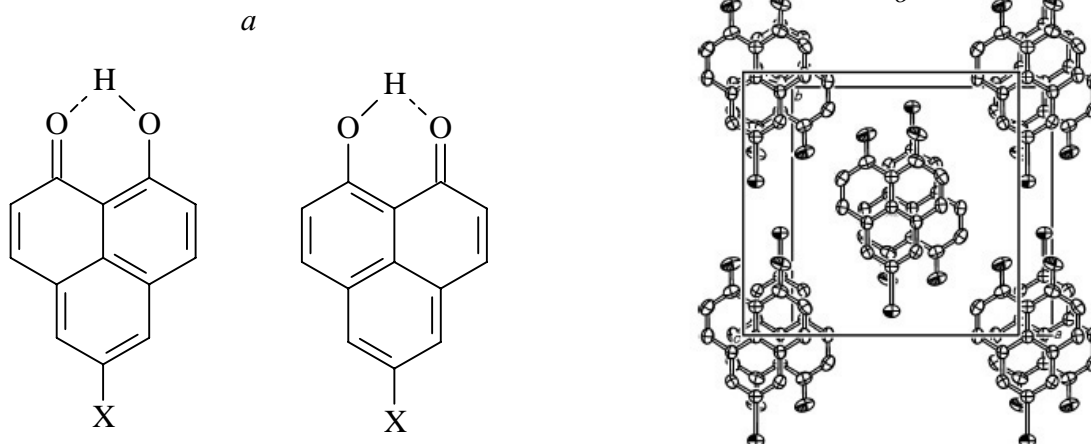


Рис. 6. 5X-производные 9-гидроксифеналена:

a — таутомерные формы молекулы; *б* — структура кристалла, рассматриваемая со стороны оси *c* (атомы водорода не показаны) [41]

барьера переноса протона выполнялись методом переходного состояния с использованием процедуры QST2 из пакета GAUSSIAN-98, при этом геометрические параметры молекул «реагентов» и «продуктов» вычислялись на уровне RHF и DFT посредством полной оптимизации енольных форм молекулы в их основном электронном состоянии. Из-за совпадения расстояний O...O (отсутствие эффекта Уббелоде) потенциальные профили протона и дейтерона принимались идентичными. При решении одномерного уравнения Шрёдингера, как и в случае семейства ТКНС, использовались биквадратичная аппроксимация адиабатического потенциала протона и численный метод [34].

Пять независимых параметров Изинга, отвечающих взаимодействию между Н-связями молекул 5Х-9НРО как в одной, так и в соседних молекулярных стопках (см. рис. 6), определялись из RHF и V3LYP расчетов пяти двухспиновых кластеров путем пятикратного применения формулы (5). При этом под слагаемыми $V_{ij}(+,-)$ и т.д. в формуле (5) имелись в виду полные энергии кластеров, включающих каждый по две молекулы 5Х-9НРО при разных возможных распределениях двух протонов по их равновесным позициям на Н-связях. Ввиду неполноты имеющейся информации о кристаллических структурах производных 9-гидроксибензенона, параметры J_{ij} рассчитывались для несколько идеализированной упаковки молекул в кристалле 5I-9НРО. Для упрощения расчетов Вг- и I-заместители в молекуле гидроксибензенона моделировались атомами Н, что в частности дает возможность использовать базисные наборы, расширенные по сравнению с минимальным базисом 3-21G.

Результирующие значения параметров $\Omega(\text{H})$ и $\Omega(\text{D})$ для Вг- и I-производных 9-(Н/Д)РО составляют соответственно около 75 и 12 К (получено интерполяцией параметров барьеров между соответствующими RHF и V3LYP данными). В то же время значения $J_0(\text{H})$, $J_0(\text{D})$, найденные путем аналогичной интерполяции параметров Изинга, совпадают для обоих галогенопроизводных (из-за отсутствия эффекта Уббелоде) и равны примерно 30 К.

Фазовые состояния 5Х-9(Н/Д)РО

Найденные параметры туннелирования и молекулярного поля нельзя без оговорок подставлять в левые части неравенств (4), поскольку в данном случае приближение молекулярного поля, строго говоря, неприменимо из-за наличия у 5Вг-9НРО и возможно у 5I-9НРО узкой полосы несоизмеримых фаз, отделяющей парафазу от обычной (соразмерной) упорядоченной фазы [39, 40]. Однако из физических соображений очевидно, что фазовое состояние Н/Д-связанного материала определяется конкуренцией упорядочивающего влияния кооперативной связи протонов/дейтеронов (описываемого параметром J_0) и квантового движения этих ядер, стремящегося разрушить их упорядочение (оно описывается параметром Ω). Поэтому большая величина отношения $\Omega/J_0 = 2,6$ для соединений 5Х-9НРО говорит о возможном сохранении неупорядоченной параэлектрической фазы до самых низких температур, как это имеет место в действительности. Напротив, сравнительно малая величина отношения $\Omega/J_0 = 0,4$ свидетельствует в пользу существования низкотемпературной упорядоченной фазы у производных 5Х-9ДРО, что экспериментально установлено для соединений $X = \text{Вг}$ и не исключено для $X = \text{I}$.

Расчеты изинговской энергии кристаллических галогенопроизводных 5Х-9ДРО по формуле (1) предсказывают, что (как и в случае семейства ТКНС) более низкую энергию имеет не сегнетоэлектрическое, а антисегнетоэлектрическое низкотемпературное упорядоченное состояние дейтеронов, при котором диполи D-связей соседних молекул в каждой молекулярной стопке и во всей решетке кристалла направлены в противоположные стороны. Такой тип упорядочения кажется естественным с электростатической точки зрения, так как для 0-D кристаллов производных 9-гидроксибензенона электростатическая модель связи протонов/дейтеронов представляется достаточно адекватной. Отметим, что в сходном случае кристаллов 5СН₃-9(Н/Д)РО упорядоченная фаза тоже имеет антисегнетоэлектрический тип [43].

Кристаллическая α -хромистая кислота

В качестве еще одного объекта применения квантовой химии к изучению Н-связанных материалов в рамках гамильтонианов (1) и (2) рассмотрим (следуя работе [47]) кристаллическую α -модификацию хромистой кислоты HCrO_2 и ее дейтероаналога DCrO_2 (рис. 7), своеобразные свойства которых отмечены в работах [40, 45, 46]. Обе формы при близких температурах (22 и 25 К) обнаруживают магнитный фазовый переход, в то время как лишь вторая из них существует в (дейтеронно-)упорядоченной фазе в области ниже необычно высокой температуры $T_c = 320$ К. Для протонированной формы кислоты α - HCrO_2 структурный фазовый переход порядок—беспорядок отсутствует.

Другой особенностью α -хромистой кислоты является уникально большая величина эффекта Уббелоде: согласно нейтронографическим данным [46], расстояние O...O при дейтерировании Н-связей возрастает на 0,1 Å (для семейства ТКНС такой эффект не превышает 0,04 Å).

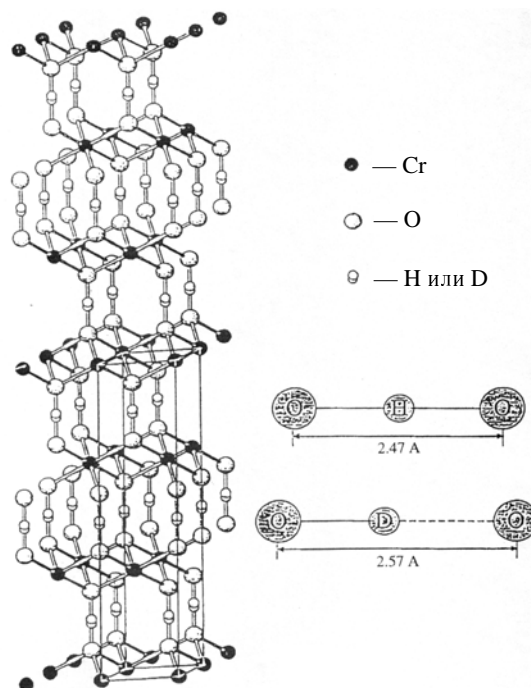


Рис. 7. Кристаллическая структура α - HCrO_2 и α - DCrO_2 [46]

Моделирование структуры α -(H/D)CrO₂

Моделирование структуры α -хромистой кислоты — довольно трудная задача, так как любой реалистичный Cr-содержащий кластер должен включать довольно много атомов металла. При трактовке влияния дейтерирования на свойства этого материала можно попытаться упростить ситуацию, учитывая роль (вероятно, решающую) гигантского эффекта Уббелоде и заменив реальную структуру кристалла системой его H/D-связей (хотя такой подход означает пренебрежение механизмом непрямого неэлектростатического взаимодействия протонов/дейтеронов). Характерные черты слоистой системы H/D-связей в кристалле в свою очередь можно попытаться воспроизвести, рассматривая слой, построенный из модельных молекул [HO—H/D...OH][−] либо [H₂O—H/D...OH₂]⁺, в которых H/D-связи (по заданной «руками» длине, ориентации, взаимному расположению и взаимным расстояниям) копируют геометрию этих связей в реальных кристаллах α -(H/D)CrO₂.

Расчеты параметров туннелирования

Подобный (предварительный) характер моделирования системы H/D-связей в α -хромистых кислотах, к тому же в условиях неполноты имеющейся структурной информации, требует повышения объема и уровня расчетов для уменьшения артефактов в окончательных выводах. В расчетах [47] применялся ряд неэмпирических схем — от RHF и B3LYP до MP4 и методов связанных кластеров CCSD и CCSD(T) главным образом в базисах 6-311G**, 6-311++G**, cc-pvtz. Вычисления производились при разных расстояниях O...O в интервале 2,40—2,80 Å для линейных водородных связей в модельных частицах H₃O₂[−] и H₅O₂⁺. Для концевых групп OH и OH₂ в частицах H₅O₂⁺ также рассматривались различные варианты, как отвечающие фиксированной геометрии групп, так и оптимизированной геометрии. Особое внимание уделялось расчетам при экспериментальных расстояниях O...O 2,47 Å в α -HCrO₂ и O...O 2,57 Å в α -DCrO₂. В результате были получены интервалы наиболее приемлемых значений параметров барьеров переноса изотопов водорода: $0,2 < U_0 < 1,2$ ккал/моль, $0,25 < 2a < 0,33$ Å для

α -HCrO₂ (2,47 Å) и $1,4 < U_0 < 3,7$ ккал/моль, $0,43 < 2a < 0,49$ Å для α -DCrO₂ (2,57 Å), где U_0 и $2a$ — соответственно высота и ширина барьера. Однако фактически для параметров U_0 и $2a$ рассматривались несколько более широкие интервалы, которые в итоге приводят к скорректированным значениям Ω , меняющимся в интервалах $350 < \Omega(\text{H}) < 780$ К и $30 < (D) < 170$ К.

Расчеты параметров Изинга

В соответствии с принятой (слоистой) структурной моделью H/D-связей в кристаллах α -(H/D)CrO₂, на рис. 8а изображено строение любой из двух «кислородных» плоскостей, принадлежащих выбранному слою, например нижней плоскости, из которого легко увидеть взаимное расположение этих связей в данном слое. Параметры J_j для этого слоя рассчитывались в приближении двухспиновых кластеров (рис. 8б) с учетом псевдоспинов — первых и вторых ближайших соседей, обозначенных на рис. 8а соответственно как 1,2 и 1,3. При оценке каждого слагаемого в формуле (5) применялись девять разных вычислительных схем — от B3LYP и RHF до CCSD(T) в базисах 6-311G** и 6-311G++**. Полученные значения параметров молекулярного поля J_0 для α -HCrO₂ меняются в интервале от ~150 до 230 К в зависимости от типа расчета, в то время как аналогичный интервал для α -DCrO₂ составляет 670—980 К.

Структурный фазовый переход

Из приведенных данных о параметрах молекулярного поля и туннелирования для α -хромистой кислоты следует, что при любой комбинации допустимых численных значений параметров $\Omega(D)$ и $J_0(D)$ отношение Ω/J_0 всегда меньше единицы (оно даже меньше 0,25). В то же время для произвольной комбинации допустимых параметров $\Omega(\text{H})$, $J_0(\text{H})$ отношение Ω/J_0 больше единицы, точнее, больше чем 1,5. Согласно критерию (4), это означает что дейтерированная α -хромистая кислота заведомо должна претерпевать структурный переход в дейтеронно-упорядоченную фазу, тогда как для недейтерированных образцов этого материала следует ожидать квантовое параэлектрическое поведение, что полностью согласуется с опытом [40, 45, 46].

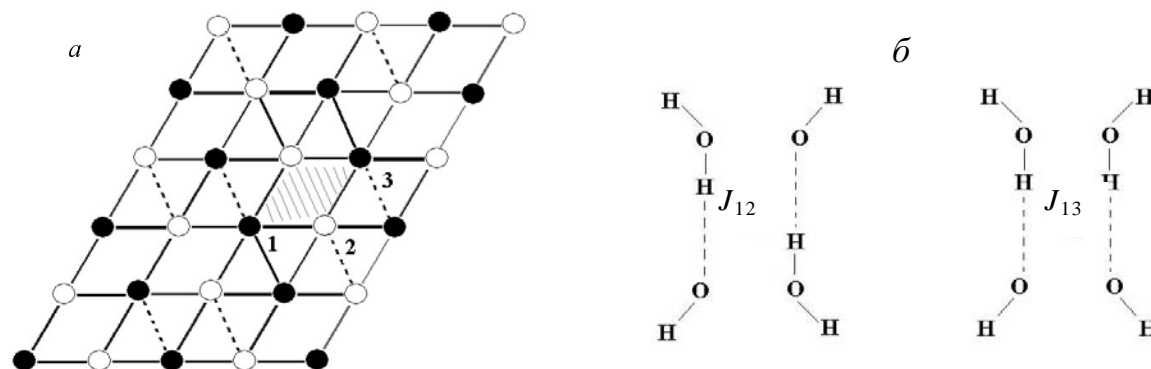


Рис. 8. К расчету параметров Изинга для α -хромистой кислоты:

а — схематическое изображение «кислородной» плоскости в кристаллах α -HCrO₂ и α -DCrO₂, белые кружки — атомы O_{O—H/D}, черные кружки — атомы O_{O...H/D}; б — два двухспиновых кластера, в которых H/D-связи моделируются молекулярными группами H₃O₂[−]

Роль эффекта Уббелоде

Более детальный анализ [47] показывает тесную связь наблюдаемого структурного фазового перехода, индуцированного дейтерированием, с гигантским эффектом Уббелоде — удлинением связи O—D...O до 2,57 Å. Однако неравенство (4а) выполняется и при меньших длинах этой связи, в частности, для расстояния O...O 2,53 Å, указанного как нижний предел возможной длины связи O—D...O в кристаллах α-DCrO₂ [48, 49].

Эффект Уббелоде определяет также относительно высокое значение критической температуры фазового перехода (320 К), теоретическая оценка которой была дана нами на основе «метода кластеров» Бете. Этот метод широко используется в статистической физике кооперативных явлений [50] и впервые был применен к H-связанному материалу (KN₂PO₄) в работе [51].

Согласно методу Бете, взаимодействия отдельных псевдоспинов внутри выделенной группы псевдоспинов точно учитываются в рамках модели Изинга, а взаимодействия псевдоспинов этой группы с внешними псевдоспинами решетки кристалла рассматривают в рамках приближения среднего поля. Мы применили этот подход в рамках метода двухспиновых кластеров (изображены на рис. 8б) и более сложного четырехспинового кластера, при этом в обоих случаях использовались длина связи O—D...O 2,53 Å и рассчитанная методом CCSD(T) длина связи O—D 1,07 Å (ее экспериментальное значение неизвестно). В результате для T_c были получены значения 400 К (двухспиновые кластеры) и 330 К (четырёхспиновый кластер), что довольно близко к измеренной величине 320 К.

Отметим, наконец, тип предсказанного упорядочения дейтеронов в α-DCrO₂ при температуре ниже T_c. Для примененной нами однослойной модели системы H/D-связей в α-хромистых кислотах естественно было ожидать не сегнетоэлектрическое, а антисегнетоэлектрическое расположение дейтеронов, при котором диполь, отвечающий каждой D-связи, окружен максимальным количеством антипараллельных диполей, как показано на рис. 8а. Расчет энергии Изинга (1) подтверждает энергетическую предпочтительность такого характера антисегнетоэлектрического упорядочения дейтеронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-32648) и грантом ОХНМ РАН, Программа 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, 736 с.
2. Биштанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. 2-ое изд. М.: МИСИС, 2007, 431 с.
3. Баранов А.И. Кристаллография, 2003, т. 48, с. 1081.
4. Norby T. Nature, 2001, v. 410, p. 877.
5. Halle S.M., Boysen D.A. e.a. Ibid., 2001, v. 410, p. 910.
6. Сонин А.С. В сб.: Сегнетоэлектрики. Изд. Ростовского университета, 1968, с. 5.
7. Левин А.А., Федорова И.С., Зайцев А.Р. Ж. неорган. химии, 1988, т. 33, с. 62.
8. Левин А.А., Зайцев А.Р., Исаев А.Н. Там же, 1989, т. 34, с. 2418.
9. Burstein K.Ya., Isaev A.N. Theor. chimica acta, 1984, v. 64, p. 397.
10. Быстров Д.С., Попова Е.А. Физика твердого тела, 1981, т. 23, с. 1461.

11. Nemes R.T. Ferroelectrics, 1987, v. 71, p. 125.
12. Левин А.А., Долин С.П. Докл. АН, 1996, т. 351, № 4, с. 502.
13. Левин А.А., Долин С.П., Лебедев В.Л. Ж. неорган. химии, 1997, т. 40, с. 1321.
14. Boys S.F. In: Quantum theory of atoms, molecules and solid state. Ed. P.O. Löwdin. N.-Y.: Interscience, 1967, p. 253.
15. Левин А.А., Долин С.П. Коорд. химия, 1998, т. 24, с. 287.
16. Левин А.А. Там же, 1993, т. 19, с. 368.
17. Levin A.A., Dyachkov P.N. Heteroligand molecular systems: bonding, shapes and isomer stabilities. London—N.-Y.: Taylor&Francis, 2002, 271 p.
18. Лебедев В.Л., Долин С.П., Левин А.А. Ж. неорган. химии, 1995, т. 40, с. 1683.
19. Левин А.А., Долин С.П., Лебедев В.Л. Хим. физика, 1995, т. 14, № 9, с. 84.
20. Schmidt V.H., Wang J.T., Schackenberg W. Jap. J. Appl. Phys., 1985, v. 24, suppl. 24-2, p. 944.
21. Matsushita E., Matsubara T. J. Phys. Soc. Jap., 1987, v. 56, № 1, p. 200.
22. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 327 с.
23. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Успехи физ. наук, 1983, т. 141, с. 629.
24. Moritomo Y., Tokura Y., Nagaosa N., Suzuki T., Kumagai K. Phys. Rev. Lett., 1993, v. 71, p. 2833.
25. de Gennes P.G. Solid State Commun., 1963, v. 1, № 6, p. 132.
26. Levin A.A., Dolin S.P. J. Mol. Struct., 2000, v. 552, p. 39.
27. Levin A.A., Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Kirillova N.I. J. Mol. Liquids, 2003, v. 106, № 2—3, p. 223.
28. Долин С.П., Левин А.А., Солин М.В., Борисов Е.В., Строкач Н.С. Хим. физика, 2002, т. 21, № 2, с. 94.
29. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu., Solin M.V., Trakhtenberg L.I. Int. J. Quant. Chem., 2002, v. 88, p. 463.
30. Levin A.A., Dolin S.P. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 6258.
31. Ichikawa M., Matsuo T. J. Mol. Struct., 1996, v. 378, p. 17.
32. Onoda-Yamamuro N., Yamamuro O., e.a. J. Phys.: Cond. Matter, 2000, v. 12, p. 8559.
33. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu., e.a.. Int. J. Quant. Chem., 2004, v. 96, p. 247.
34. Михайлова Т.Ю., Пупышев В.И. Оптика и спектроскопия, 1999, т. 87, с. 35.
35. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu., Solin M.V. Adv. Quant. Chem, 2003, v. 44, p. 579.
36. Tamura I., Noda Y. Ferroelectrics, 1998, v. 219, p. 135.
37. Sugawara T. J. Crystallogr. Soc. Jap., 1994, v. 36, № 6, p. 12.
38. Mochida T., Izuoka A., Sugawara T., Moritomo Y., Tokura Y. J. Chem. Phys, 1994, v. 101, p. 7971.
39. Tamura I., Noda Y., Kuroiwa Y., Mochida T., Sugawara T. J. Phys.: Cond. Matter, 2000, v. 12, p. 8345.
40. Matsuo T. Pure Appl. Chem., 2003, v. 75, p. 913.
41. Mochida T., Suzuki S., Takasu I., Sugawara T. J. Phys. Chem. Solids, 2003, v. 64, p. 1257.
42. Matsuo T., Baluja S., Koike Y., Ohama M., Mochida T., Sugawara T. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 342, p. 22.
43. Dolin S.P., Levin A.A., Polyakov E.V., Khrulev A.A. Mikhailova T.Yu. J. Mol. Struct., 2006, v. 790, p. 147.
44. Dolin S.P., Khrulev A.A., Polyakov E.V., Mikhailova T.Yu., Levin A.A. Int. J. Quant. Chem., 2006, v. 106, p. 2297.
45. Matsuo T., Inaba A., Yamamuro O., Onoda-Yamamuro N. J. Phys.: Cond. Matter, 2000, v. 12, p. 8595.
46. Matsuo T., Maekawa T., Inaba A. e.a. J. Mol. Struct., 2006, v. 790, p. 129.
47. Dolin S.P., Flyagina I.S., Tremasova M.V. e.a. Int. J. Quant. Chem., 2007, v.107, p.2409.
48. Ichikawa M., Gustafsson T., Olovsson I., Tsuchida T. J. Phys. Chem. Solids, 1999, v. 60, p. 1875.
49. Ichikawa M. J. Mol. Struct., 2000, v. 552, p. 63.
50. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967, 452 с.
51. Blinc R., Svetina S. Phys. Rev., 1966, v. 147, № 2, p. 430.