

Письма в ЖЭТФ, том 9, стр. 432-435

5 апреля 1969 г.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СЕМЕЙСТВА ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ

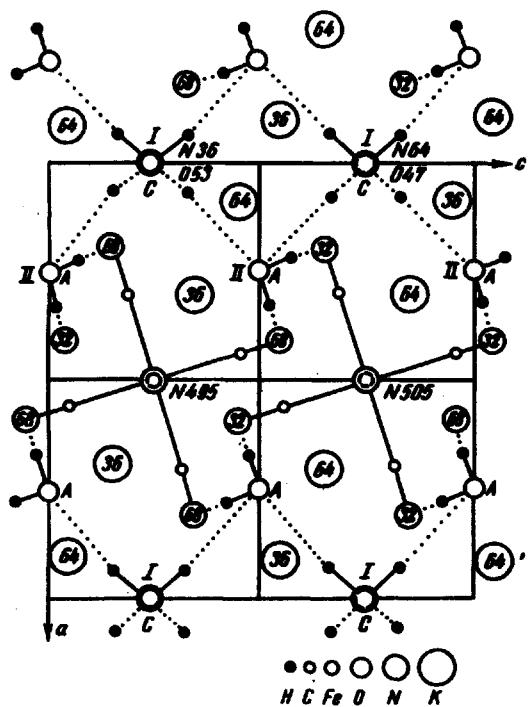
A. Г. Лундин, С. П. Габуда, Э. П. Зевр

В первых работах по исследованию сегнетоэлектриков [1,2] предполагалось, что возникновение спонтанной электрической поляризации в кристаллах обусловлено упорядочением постоянных дипольных моментов молекул. Дальнейшие исследования показали, что в действительности для большинства сегнетоэлектриков осуществляется более сложный механизм поляризации. Нам удалось показать, что рассматривавшийся в [1,2] простейший механизм спонтанной поляризации осуществляется для изоморфных кристаллов семейства ферроцианида калия (ФЦК) $K_4 Me(CN)_6 \cdot 3H_2O$, где $Me = Fe, Ru, Os, Mn$.

Ранее было найдено [3], что в ФЦК имеется корреляция между возникновением сегнетоэлектрических свойств и подвижностью молекул кристаллизационной воды. Однако, несмотря на неоднократные попытки, до сих пор не удалось определить конфигурацию дипольных моментов молекул воды в этом сегнетоэлектрике из-за мешающего влияния двойникования [4-6].

Нами была разработана методика выявления двойникования в кристаллах семейства ФЦК, основанная на изучении их спектров ЯМР [7]. Оказалось, что для рутеноцианида калия (РЦК) $K_4 Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ удается получить крупные однородные недвойниковые кристаллы. Для

ряда таких кристаллов были изучены их спектры ПМР и определены направления протон-протонных (p - p) векторов молекул воды. Для одной трети молекул воды в кристалле p - p векторы ориентированы параллельно направлению [001]. Для остальных 2/3 молекул воды найдено, что их p - p векторы наклонены к плоскости спайности [010] на угол $\pm 45^\circ$, так что их проекции на эту плоскость образуют угол -26° с направлением [100]. Эти данные позволили определить положение протонов двух неэквивалентных молекул воды H_2O I и H_2O II в РЦК (рис.1), причем достоверность этого определения независимо подтверждена на основании разработанной ранее теории [8], путем сопоставления спектров ЯМР при комнатной и низкой температурах.



Проекция структуры ФЦК на плоскость (010). Показано положение протонов и конфигурация водородных связей. Цифры указывают высоты атомов в долях ячейки ($a = 9,35 \text{ \AA}$, $b = 16,7 \text{ \AA}$, $c = 9,37 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 6'$). Пространственная группа симметрии C_s .

Для H_2O I в структуре возможны две равновероятные ориентации, одна из которых на рисунке показана пунктиром, а другая — сплошными линиями. В каждом из двух состояний молекула H_2O I связана двумя H -связями с молекулами H_2O II. Молекулы H_2O II расположены в центрах неправильных тетраэдров из двух атомов калия и двух атомов азота, с образованием связей $O - H \dots N$, так что для них имеется только одна возможная ориентация в каждом из тетраэдров.

Из полученных данных следует, что сегнетоэлектрическое поведение РЦК может быть обусловлено упорядочением одних лишь дипольных моментов молекул H_2O I. Дипольные моменты этих молекул в РЦК образуют трехмерную решетку Изинга. Если остальные структурные элементы РЦК (K^+ , $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$) не играют активной роли в возникновении сегнетоэлектричества, то из данных об ориентации молекул H_2O I можно предсказать направление спонтанной поляризации. Действительно, поскольку протон-протонные векторы молекул H_2O I параллельны [001], направление дипольных моментов этих молекул должно быть перпендикулярно к [001], т.е. дипольный момент молекул H_2O I должен находиться в плоскости [001]. Поскольку с другой стороны в структуре РЦК имеется плоскость скользящего отражения (010), направление спонтанной поляризации должно лежать вдоль пересечения плоскостей (010) и (001), т.е. вдоль направления [100].

Предсказанное на основе ЯМР – анализа направление поляризаций на 45° отличается от опытного направления – [101], найденного в работах [9,10]. Можно допустить, что в [9,10] измерения проводились на двойникованных образцах (проблема двойникования и возможное влияние двойникования на спонтанную поляризацию в работах [9,10] не обсуждалось). Поэтому мы сочли целесообразным провести повторный эксперимент по определению направления спонтанной поляризации в недвойникованных образцах РЦК. По нашей просьбе Н.Д.Гаврилова и А.Я.Красникова в МГУ провели измерения пироэффекта на изученных нами недвойникованных образцах РЦК. Был обнаружен максимум эффекта вдоль [100] и отсутствие эффекта в направлении [001]. Это свидетельствует о том, что спонтанная поляризация в РЦК направлена, как нами было предсказано на основании данных ЯМР вдоль [100]. Следует отметить, что величина спонтанной поляризации, рассчитанная путем прямого суммирования дипольных моментов молекул H_2O I также согласуется с экспериментом.

Простота механизма спонтанной поляризаций и относительно несложная структура сегнетоэлектриков семейства ФЦК делают их перспективными с точки зрения исследования природы и механизма сегнетоэлектричества, а также с точки зрения теории фазовых переходов.

Институт физики
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступило в редакцию
3 марта 1969 г.

Литература

- [1] И.В.Курчатов. Сегнетоэлектрики. М., 1933.
 - [2] L.Onsager, J., Am. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
 - [3] А.Г.Лундин, Г.М.Михайлов, С.П.Габуда. ДАН СССР, 136, 864, 1960.
 - [4] R.Kiriyama, H.Kiriyama, T.Wada, N.Niiseki, H.Hirabayashi. J. Phys. Soc. Japan, 19, 540, 1964.
 - [5] T.Tsang, P.E.O'Reilly. J. Chem. Phys., 43, 4384, 1965.
 - [6] D.E.O'Reilly, T.Tsang. J.Chem. Phys., 47, 4072, 1967.
 - [7] А.Г.Лундин, Э.П.Зеер, С.П.Габуда. Изв. АН СССР, сér. физ. № 2, 1968.
 - [8] С.П.Габуда, А.Г.Лундин. ЖЭТФ, 55, 1066, 1968.
 - [9] S.Waku, K.Masuno, H.Iwasaki. J.Phys. Soc. Japan, 15, 1185, 1960.
 - [10]S.Waku, H.Mirabayashi, H.Iwasaki, R.Kiriyama. J.Phys. Soc. Japan, 14, 973, 1959.
-