

Электрофизические свойства монокристаллов метиламмониевых квасцов: роль сетки водородных связей в формировании температурных аномалий

Н.Д. Гаврилова,^{1,*} И.А. Малышкина,^{1,†} О.Д. Новик^{2,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

(Поступила в редакцию 19.09.2022; после доработки 05.02.2023; принята к публикации 25.04.2023)

Пироэлектрические, диэлектрические свойства и токи термодеполяризации монокристаллов кристаллогидрата метиламмониевых квасцов были исследованы в интервале температур 120–200 К. Температурные зависимости указанных величин имели максимумы при ~ 143 , ~ 160 и 176.4 К (точка Кюри). Поведение, общее для многих кристаллов с сеткой водородных связей с расстоянием O–H...O $\sim 2.7 \pm 0.1$ Å, рассмотрено с точки зрения квантово-химической модели сетки водородной связи, содержащей, помимо отдельных молекул H₂O, кластеры воды. Перемещение мостиковых протонов в молекулярных кластерах в электрических полях является когерентным и скоррелированным, в него вовлечены все мостиковые протоны системы. Эти перемещения связаны с колебаниями кислородного каркаса типа сжатие–растяжение. Дискретность температурных максимумов электрофизических свойств связывается с дискретностью уровней энергии двухминимумного потенциала, вызванной расщеплением возбужденных уровней.

PACS: 77.22.Ej УДК: 537.226

Ключевые слова: дипольное упорядочение воды, квантово-химические модели кластеров водородных связей, пиротоки, токи термодеполяризации, дискретные уровни энергии, спутанные фотонные состояния.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.78.2340503](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.78.2340503)

ВВЕДЕНИЕ

Алюмометиламмониевые сульфатные квасцы NH₃CH₃Al(SO₄)₂ · 12H₂O (MASD) являются классическим сегнетоэлектриком с фазовым переходом первого рода вблизи температуры Кюри $T_c = 177$ К. Структура кристалла при комнатной температуре определена рентгеновским методом [1, 2]. Вокруг атома алюминия находится группировка H₂O, а водородную связь образуют атомы кислорода этой группировки с кислородами сульфатных групп длиной $d_{OO} \sim 2.64$ Å. Два других иона кислорода из образующегося тетраэдра участвуют в образовании слабых водородных связей кристаллизационной воды длиной $d_{OO} \sim 2.78$ Å. Структура состоит из положительных ([Al(H₂O)₆]³⁺, (CH₃NH₃)⁺) и отрицательных ([SO₄]²⁻) ионов и шести молекул H₂O. Комплексный ион [Al(H₂O)₆]³⁺ является почти правильным октаэдром, симметрия группы [SO₄]²⁻ — C_{3v}, ось третьего порядка проходит через атом серы и один из атомов кислорода. Шесть ионов (CH₃NH₃)⁺ распределены вокруг пространственных диагоналей ячейки и каждый из них окружен шестью

молекулами H₂O на расстоянии $d_{OO} \sim 2.8$ Å, а на расстоянии 3.3 Å от них находятся еще атомы O⁻ групп [SO₄]²⁻. Вокруг атома Al находится также группировка H₂O, причем O–H...O связи образуют связь с кислородами других молекул воды длиной $d_{OO} \sim 2.64$ Å. Два других иона кислорода тетраэдра сульфатной группы участвуют в слабых водородных связях с кислородами кристаллизационной воды длиной выше 2.78 Å.

Рентгеновские исследования Флетчера [3, 4] показали, что наибольшие смещения при изменении симметрии ниже точки Кюри испытывают атомы метиламмониевых групп ~ 0.36 Å, окружение которых также существенно меняется. Если в параэлектрической фазе метиламмониевый ион окружали 6 молекул воды почти октаэдрически со средним расстоянием ~ 3.55 Å [1], то ниже 177 К из них можно выделить две группы с расстояниями ~ 2.98 и 4.21 Å соответственно до иона аммония и 4.19 и 3.24 Å до метильной группы. При переходе изменяется и координация сульфатной группы относительно (CH₃NH₃)⁺ так, что каждая из двух групп (CH₃NH₃)⁺ примерно равно отстоит от двух сульфат-ионов. Сами сульфатные группы не меняют своей симметрии при фазовом переходе.

Для уточнения механизма фазового перехода Кришнаном с сотрудниками [5], О’Рейли [6], а также физиками школы Александра [7] были проведены спектроскопические исследова-

* E-mail: gavril@polly.phys.msu.ru

† E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

‡ E-mail: onovik99@gmail.com

ния методами ИК- и КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^1H и ^{27}Al .

Изучение КР-спектров показало изменение симметрии иона $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ с C_{3v} в парафазе до C_1 в сегнетофазе, а также появление в сегнетофазе новой полосы 3450 см^{-1} , связанной с колебаниями растяжения группировок H_2O . ЯМР исследования на ядрах ^1H и ^{27}Al также показали, что наиболее сильное изменение при фазовом переходе происходит в группе CH_3NH_3 . Изучение изоморфного замещения SO_4 на SeO_4 [7] показало, что величина спонтанной поляризации P_S в MASEd на $\sim 40\text{ K}$ выше, чем в MASD , а также существенно увеличены времена релаксации ε . Это указывает на связь реориентации метиламмониевой группы с SO_4 решеточными колебаниями.

Таким образом, главное изменение при фазовом переходе MASD претерпевают SO_4 и CH_3NH_3 группы, связанные H_2O , а основной вклад в формирование спонтанной поляризации принадлежит метиламмониевой группе. При этом возможно, что водородные связи не испытывают существенных изменений.

Исследования дейтерированных аналогов MASD [8–10] показали, что температура Кюри и величина спонтанной поляризации изменяются незначительно, что будет для нас важно при обсуждении общей идеи работы.

Целью настоящей работы было связать дискретность наблюдаемых температурных аномалий электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости ε , пьезокоэффициента γ и токов термодеполяризации j) с переходом системы на соответствующий возбужденный энергетический уровень двухминимумного потенциала водородной связи. Для этого была привлечена теоретическая модель молекулярной динамики с использованием квантово-химических представлений о поведении мостиковых протонов сетки водородной связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ и их роль в поведении электрических параметров ε , γ и j в зависимости от температуры.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

После ориентации по естественной огранке или рентгеновским снимкам кристаллы распиливались на плоскопараллельные пластины, которые затем полировались на увлажненном полотне. На рабочей поверхности образцов наносились электроды из сусального серебра или пасты Дегуса. Площадь образцов составляла $0.4\text{--}1\text{ см}^2$, толщина — $0.3\text{--}1.2\text{ мм}$.

Пирозлектрический коэффициент γ и токи термодеполяризации j измеряли статическим методом. Изменение пирозлектрического заряда на поверхности образцов при изменении температуры наблюдали при помощи электрометра VA-J-51. Ток разряда, появляющийся при изменении температуры, был зарегистрирован самопишущим потенциометром. Значения γ определяли как изменение плотности поверхностного заряда с изменением

температуры по сравнению с началом и концом ступенчатого нагрева. Величину заряда определяли через площадь под кривой $i(t)$ на потенциограмме с учетом скорости движения ленты. Из-за того, что ток термодеполяризации $j(t)$ на порядок медленнее пиротока $i(t)$, мы успешно можем разделить эти токи, используя метод постепенного ступенчатого повышения температуры. Преимуществом данной техники является ступенчатый нагрев образца и его выдерживание в каждой точке в течении $10\text{--}20\text{ мин}$ [11], что позволило получить значения γ и j , близкие к равновесным.

Диэлектрическую проницаемость ε и диэлектрические потери $\tan \delta$ измеряли при помощи моста переменного тока на частоте 1 кГц в поле $\sim 5\text{ В/см}$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для объяснения механизма фазового перехода порядок-беспорядок в монокристаллах MASD при 176.4 K мы использовали модель сетки водородных связей в воде, исходящей из идеи, основанной на присутствии в сетке $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ двух видов формирований: среди множества свободных молекул H_2O находятся кластеры в виде цепей и колец $(\text{H}_2\text{O})_n$ (где $n = 2, 3, 4, 6$). Квантовая химия при изменении температуры учитывает, кроме колебания ядра водорода, взаимные колебания пар $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ (рис. 1).

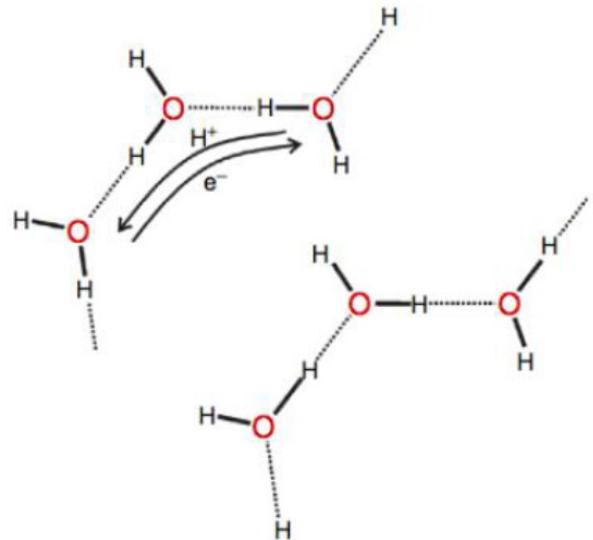


Рис. 1. Квантовая модель кластера $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$

По литературным данным [12, 13], диэлектрическая проницаемость ε MASD может испытывать при T_c скачок как вверх (рис. 2), так и вниз. Кроме того, в работе Монтаньера [14] было отмечено наличие аномалий ε в районе 150 K , а также влияние на них механического состояния образцов, постоянного электрического измерительного поля.

Температурная зависимость $\varepsilon(T)$ в парафазе измерялась неоднократно [12, 13], она всегда удовле-

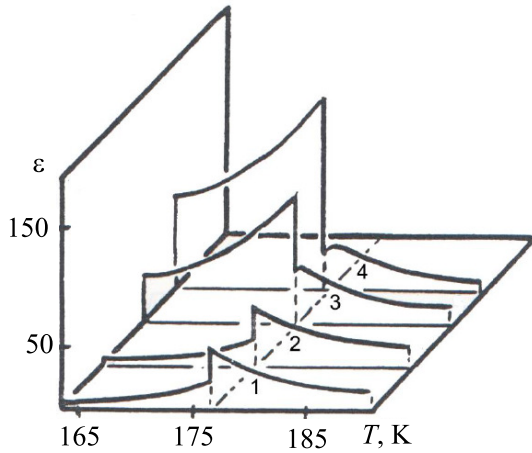


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ пластин кристаллов MASD различной толщины: 1.0 (1), 0.75 (2), 0.5 (3) и 0.35 мм (по данным [13])

творительно воспроизводится и демонстрирует стабильные значения. Закон Кюри–Вейсса выполняется в интервале $176.4 \div 180.0$ К с константой Кюри $C \sim 430$ К и в интервале $180 \div 188$ К с $C \sim 540$ К. При первом охлаждении ϵ обычно скачком изменяется в T_c от 55 до 12 единиц и незначительно изменяется в сегнетофазе (рис. 3, кривая 2). При последующем нагревании наблюдается вновь скачкообразное изменение $\epsilon(T)$ до значений ~ 50 с небольшим сдвигом T_c (~ 0.8 К). Если образец тут же нагреть выше T_c , то удастся получить скачок вверх до $\epsilon \sim 800$ и при этом ϵ быстро уменьшается при понижении температуры (рис. 3, кривая 1), причем от образца к образцу путь изменения $\epsilon(T)$ неоднозначен. В районе $T_{order} \sim 145.3$ К при этом получается воспроизводимая аномалия ϵ без скачков и более устойчивая слева, чем справа от T_{order} . Если еще раз отогреть образец выше T_c , значение ϵ_{max} устанавливается медленнее, при стабилизированной температуре между 176.4 и 169 К время достижения равновесного значения ϵ возрастает втрое и на зависимости $1/\epsilon$ при 169 К имеется излом. Ниже 145.3 К при всех изменениях мы наблюдаем четкое выполнение закона Кюри–Вейсса с константой Кюри $C \sim 210$ К и $T_0 \sim 150$ К. Отметим, что отношение констант Кюри выше 177 и ниже 145 К ~ 2.05 .

Традиционные измерения $\epsilon(T)$ в постоянных электрических полях, параллельных (E_{\parallel}) и перпендикулярных (E_{\perp}) P_S , подтвердили гипотезу о существенной доле ориентации P_S относительно ориентировки образца и переменного измерительного поля (E_{\sim}). Результаты измерений приведены на рис. 4. Поле E_{\parallel} незначительно повышает ϵ в парафазе, сдвигает температуру максимума ϵ вверх, причем $\Delta T/\Delta E \sim 4.0 \times 10^{-5}$ град·см/В.

Согласно работе [15], при фазовом переходе первого рода скачок поляризации P_S в точке Кюри связан со скачком энтропии ΔS уравнением Клапейрона–Клазиуса $\partial T/\partial E = P_S/\Delta S$.

Если $P_S \sim 0.5$ мкКл/см², по нашим измерениям, а $\Delta S \sim 0.81$ кал/моль·град [16], то $\partial T/\partial E = 4.2 \times 10^{-5}$ град·см/В, что хорошо совпадает с полученным экспериментальным значением.

В случае наложения электрического поля перпендикулярно измерительным граням ϵ также падает до значений $10 \div 12$.

Интересно влияние различных электродов на температурное поведение и величину ϵ . Все измерения на рис. 4 выполнены на образцах с электродами из сусального серебра. Из литературы известно о выпрямляющем действии электродов некоторых видов на свойства сегнетоэлектриков [17]. Мы исследовали влияние на диэлектрические свойства электродов из эвтектической смеси индия с галлием пасты на основе серебра и пасты Дегусса (рис. 5). Затвердевающие пасты, по-видимому, сжимают образец, что приводит к образованию 90-градусных доменов и резкому уменьшению величины ϵ при охлаждении за точку Кюри. В парафазе паста Дегусса практически не влияет на величину ϵ и незначительно сдвигает T_c вверх по температуре на ~ 0.4 К. В сегнетофазе наблюдается явное размытие фазового перехода. Серебряная паста снижает значение ϵ как в пара-, так и в сегнетофазе, явно «размывая» переход. После снятия пасты на кристалле наблюдаются ямки травки. Эвтектическая смесь In–Ga влияет на образец аналогично внешнему электрическому полю $E_{\parallel} \sim 5$ кВ/см. Таким образом, электроды из сусального серебра являются наиболее подходящими для точного исследования диэлектрических свойств, т.к. меньше других материалов изменяют механическое и электрическое состояние образца.

Особенно интересно проследить воздействие радиационных дефектов на диэлектрические свойства MASD. Как и у всех водородосвязанных кристаллов, даже малые дозы радиации способны разрушить связи O–H...O и N–H...O, особенно если эти связи слабые, как это имеет место в MASD. Из экспериментов по измерению $\epsilon(T)$ в γ -облученных кристаллах MASD удалось установить, что наибольшим изменения подверглись области температуры 145 К (рис. 6).

Влияние γ -облучения на $\epsilon(T)$ без поляризующего поля E различно в различных температурных интервалах в области 140–180 К:

1. В парафазе $T > 176.4$ К не обнаружено какой-либо закономерности для доз 1–10 кРн.
2. В области $176.4 < T < 145.3$ К с ростом дозы облучения увеличивается значение ϵ_{max} и общий уровень ϵ в сегнетофазе.
3. В области $T < 145.3$ К при увеличении дозы от 0 до 30 кРн ϵ_{max} подавляется, размытия кривой не отмечено. Ниже T_{order} сохраняется линейная зависимость $1/\epsilon(T)$. Константы Кюри для доз 0, 15 и 30 кРн составили соответственно 224, 210 и 167 К.

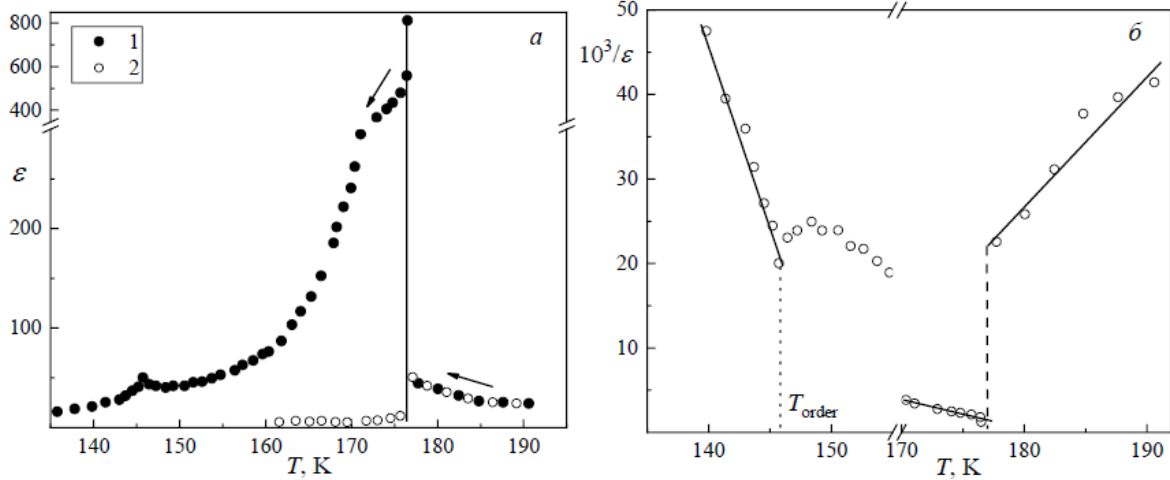


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (а) и ее обратной величины (б) для монокристаллов MASD

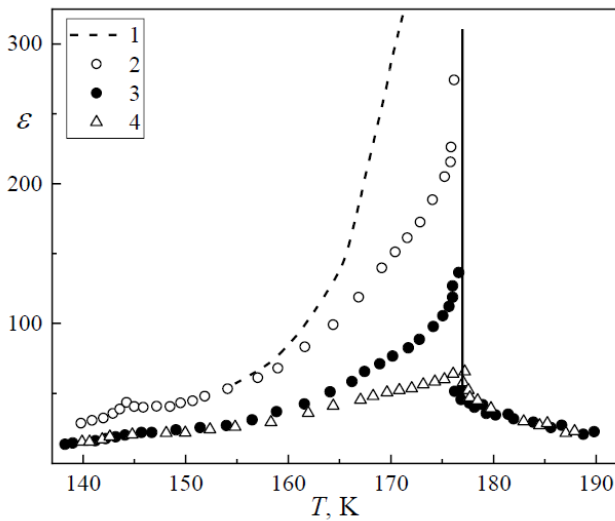


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллов MASD при наложении внешнего электрического поля, параллельного спонтанной поляризации, величиной 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 18 кВ/см (4)

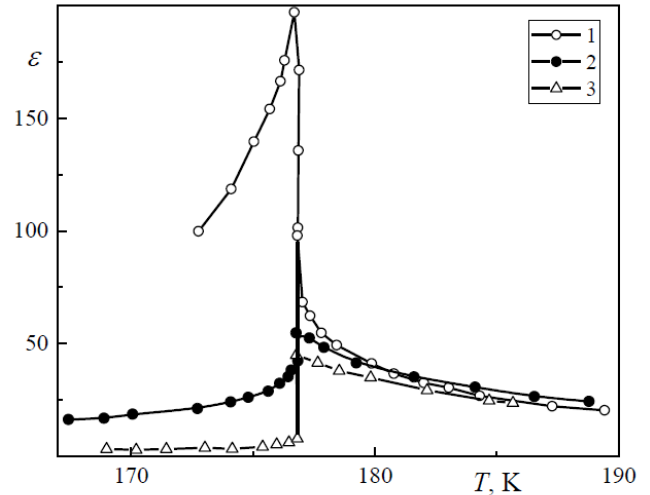


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллов MASD с электродами и различных материалов: эвтектической смеси индий–галлий (1), пасты «Дегусса» (2) и серебряной пасты (3)

В ряде случаев при облучении наблюдалась тенденция к увеличению температуры Кюри T_c при увеличении дозы, что в сегнетоэлектричестве связывают обычно с радиационным отжигом дефектов и снятием механического напряжения. Если аппроксимировать зависимость T_c от дозы облучения D прямой, то $\Delta T/\Delta D = 4.7 \cdot 10^{-3}$ град/кРн.

Другим чувствительным к ближнему порядку параметром сегнетоэлектриков является пирозлектрический коэффициент. Как известно, измерения пирозлектрических свойств сегнетоэлектрических монокристаллов возможны лишь при стабилизации монокристалла каким-либо внешним воз-

действием (электрическим поляризующим полем, механическим полем для сегнетоэластиков, созданием γ -радиационных или других дефектов в поле поляризации или внутреннем поле кристалла, введением поляризующих дефектов на стадии роста и тд). В случае MASD мы изучали пирозлектрические свойства на образцах без примесей при наложении электрических поляризующих полей или при γ -облучении кристаллов.

Типичные температурные зависимости пирозлектрического коэффициента $\gamma(T)$ для различных поляризующих полей от 1 до 14 кВ/см представлены на рис. 7, а. На всех кривых имеются две области аномального поведения γ : в области точки сегнетоэлектри-

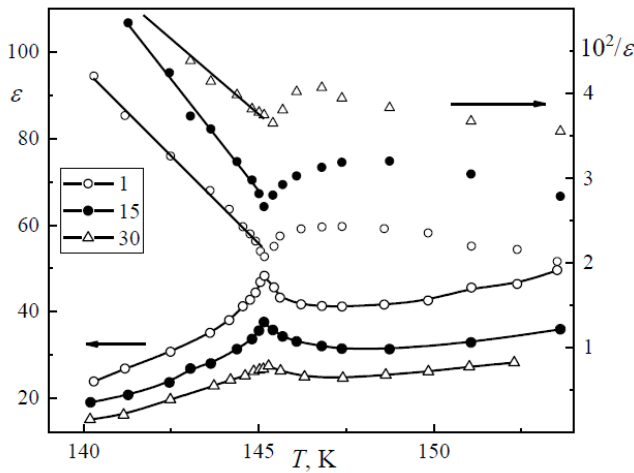


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε монокристаллов MASD вблизи 145 К, облученных γ -лучами дозами 1, 15 и 30 кРн

ческого фазового перехода ~ 177.4 К и в районе $T_{order} \sim 143.5$ К. По мере увеличения поля величина γ возрастает как в T_c , так и в T_{order} . В нашем случае при поле 8.2 кВ/см γ_{max} в T_{order} достигла своей максимальной величины. При дальнейшем увеличении E γ_{max} в точке Кюри продолжает увеличиваться, а в T_{order} пик «размывается» и спадает.

Согласно данным [18], коэрцитивное поле в $T_c \sim 6$ кВ/см, что, возможно, определяет «порог» 8.2 кВ/см в нашем случае. Для наглядности методом графического интегрирования по изложенным данным были построены зависимости спонтанной поляризации P_S от температуры (рис. 7, б). В точке Кюри величина скачка составила 0.48 мкКл/см², что в пределах ошибки измерений совпало с аналогичной величиной, полученной нами на тех же образцах по петлям диэлектрического гистерезиса. Изменение ступени ΔP_S при 143 К составило, по нашим данным, 0.05 мкКл/см².

Сравнение данных $P_S(T)$ в малых и больших (~ 14 кВ/см) полях показывает, что большое поле размывает ступеньку при 143 К и способствует появлению «хвоста» выше T_c , что типично для сегнетоэлектрических переходов первого рода. Кривая $\gamma(T)$ между 143 и 177 К ведет себя нестабильно, можно отметить еще две повторяющиеся области в районе ~ 158 и 165 К, где мы склонны относить аномалии γ к перестройке доменной структуры.

Имеет свои особенности поведение пирокоэффициента γ -облученных кристаллов MASD. На тех же образцах были измерены температурные зависимости пирокоэффициента и по ним методом графического интегрирования построена зависимость $P_S(T)$. При исследовании γ -облученных образцов без наложения электрического поляризирующего поля для малых доз облучения удавалось монодоменизировать образец и измерить $\partial P_S / \partial T$. Облучение привело к значительному разбросу значений

γ и размытию структурного перехода и аномалий при 145 К. На рис. 8 приведена также зависимость $P_S(T)$ необлученного образца. Влияние облучения проявляется в уменьшении скачка P_S в T_c от 0.48 до 0.31 мкКл/см² и появлении небольшого «хвоста» P_S в парафазе. В районе 145 К наблюдается размытие «ступеньки» на кривой $P_S(T)$ облученного кристалла.

Облучение кристаллов дозами 15, 30, 50 кРн при одновременном наложении поля 5 кВ/см при температуре кипения азота привело к следующим результатам. В парафазе уже не выполняется закон Кюри–Вейсса: зависимость $1/\varepsilon(T)$ не является линейной. Этот факт указывает на изменение влияния γ -облучения на упорядочения движений метиламинной группы, ответственной за фазовый переход. При дозах 15 и 30 кРн наблюдается скачок диэлектрической проницаемости всегда вниз, а при 50 кРн наблюдается скачок всегда вверх до ~ 800 кРн в необлученном образце. По-видимому, свыше 50 кРн величина внутреннего поля дефектов так велика, что закрепляется монодоменное состояние.

Аналогично облучению без поля в заполяризованных образцах сдвиг T_c в сторону высоких температур составляет $\Delta T / \Delta D \sim 3.2 \cdot 10^{-3}$ град/кРн (рис. 8, а).

В области 140–150 К наблюдается увеличение γ_{max} с увеличением дозы до ~ 104 кРн и «размывание» аномалий при дальнейшем увеличении дозы (рис. 8, б).

Поскольку радиационные дефекты возникают при γ -облучении преимущественно за счет вторичных электронов, то можно предположить повреждение слабых связей в решетке, что типично для водородсодержащих сегнетоэлектриков [19]. Эта радиация должна в первую очередь обрывать самые слабые водородные связи, что обычно сказывается на таких характеристиках, как тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, удельное сопротивление ρ .

На рис. 9 представлены температурные зависимости $\tan \delta$. Видно, что сопротивление образца очень мало в районе 270 и 150 К. Область высоких значений $\tan \delta$ смещается вверх по температуре при облучении с увеличением дозы до ~ 6 кРн. На чистых образцах проводилось измерение удельного сопротивления от температуры $\rho(T)$. Линейный ход $\rho(T)$ выше 170 К и ниже 140 К хорошо согласуется с результатами для кристаллов диглициннитрата группы KDP.

Остановимся на экспериментальных данных по термодеполяризованному анализу. Все результаты по измерению токов термодеполяризации (ТДП) $j(T)$ в температурном интервале 90–200 К представлены на рис. 10. Температурная зависимость токов ТДП в объектах с дискретным спектром электрически активных дефектов имеет вид ряда частично перекрывающихся пиков [20]. Каждому энергетическому уровню соответствует свой пик тока ТДП, который может дать величины энергии активации дефекта и его время релаксации.

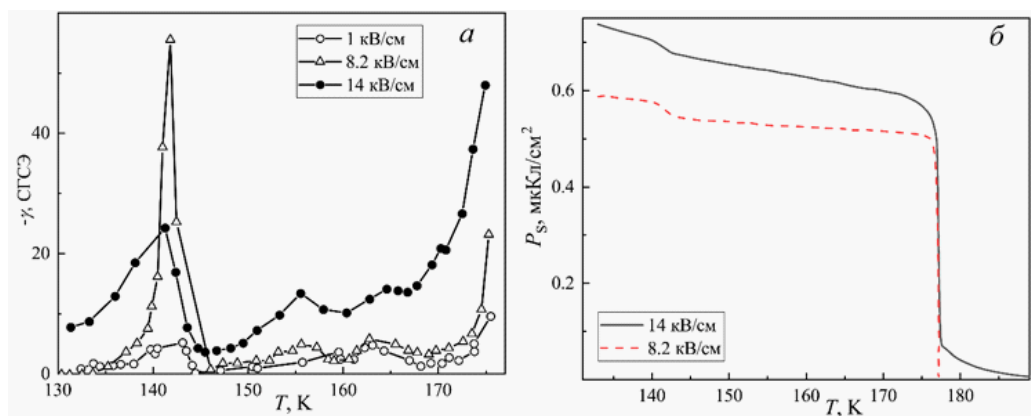


Рис. 7. Температурная зависимость пирокоэффициента γ (а) и спонтанной поляризации P_S (б) монокристаллов MASD при различных значениях поляризующего поля

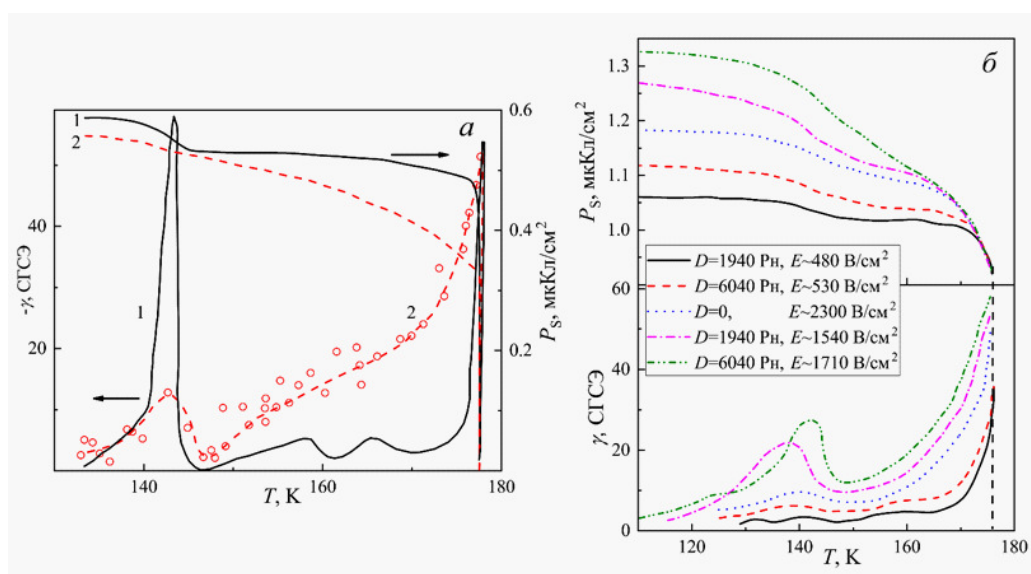


Рис. 8. Температурная зависимость пирокоэффициента γ и спонтанной поляризации P_S чистого (1) и облученного γ -лучами дозой 8 кРн (2) образца кристалла MASD (а) и монокристаллов MASD при различных дозах облучения в постоянных поляризующих полях (б)

Для MASD зависимости токов ТДП $j(T)$ снимались при различных условиях эксперимента (напряжение поля поляризации, температуры поляризации, скорости нагрева, дозе γ -облучения D). Варьирование условий измерений позволяет при интерпретации экспериментальных данных разделить дипольный и объемный зарядовый механизм релаксационного процесса, ответственного за каждый тип.

Как видно на рис. 10, а, для необлученного образца в полях 2.3 кВ/см² можно выделить две области с максимумами $j(T)$: 175 и 145 К; при увеличении поляризующего поля до 4.6 кВ/см² можно устойчиво получить пик при ~ 160 К. При облучении кристаллов дозами ~ 2 и 6 кРн все три пика значительно усиливаются в малых полях ~ 0.5 кВ/см² и уплотняются в полях выше 2–3 кВ/см². При этом пик $j(T)$, отвечающий точке Кюри, четко прослеживается на всех без исключения кривых, в то время как максимум при 145 К сильно дефор-

мируется от внешних воздействий. По существу, вместо узкой области вблизи 145 К мы имеем широкую область выше ~ 120 К, где происходит главное нарастание $j(T)$.

Увеличение радиационных дефектов при разрыве водородных связей особенно сильно отразилось на температурном изменении токов депольаризации при малых дозах облучения. Значительных сдвигов областей аномалий (смещение T_c на десятков градусов), как это мы наблюдали в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) и его изоморфов (триглицинтеллурата (ТГТел)), в MASD не зафиксировано. Возможно, это связано с превалированием в MASD сильных связей О–Н...О по сравнению с ТГС и ТГТел (см. статью Н.Д. Гавриловой и др. в этом журнале № 3. 46. (2020)).

Наличие особых температурных точек в кристаллах и полимерах с водородными связями можно объяснить при помощи моделей молекулярной ди-

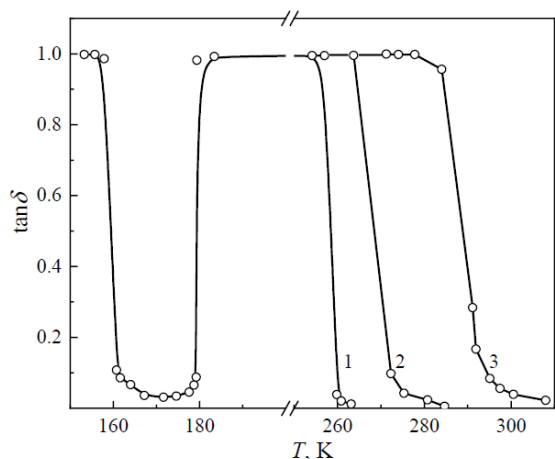


Рис. 9. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ монокристаллов MASD при различных дозах γ -облучения: $D = 0$ (1), 1940 (2), 6040 Рн (3)

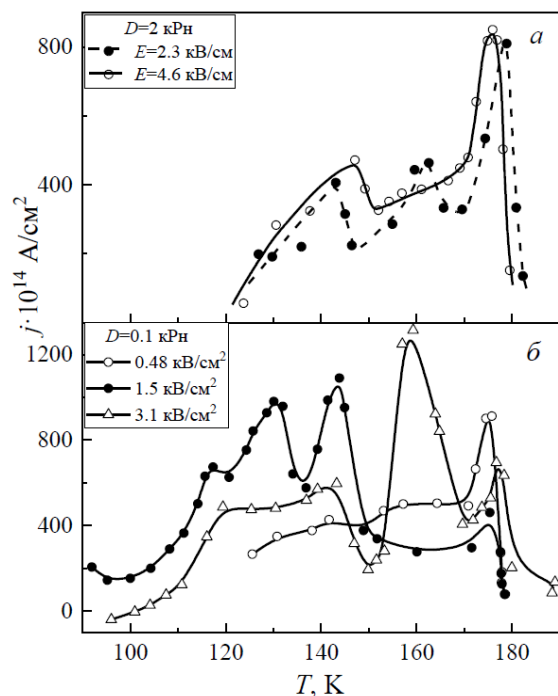


Рис. 10. Температурные зависимости токов термополяризации j кристаллов MASD при различных напряженностях поля E и дозах γ -облучения D

намики и квантово-химических моделей, заселением дискретных энергетических уровней системы при нагревании образца медленным ступенчатым образом. В настоящей работе принята модель воды, учитывающая когерентные коррелированные состояния системы (в том числе учитывающая наличие мостиковых протонов), что, вероятно, можно распространить на системы с сетками О–Н...О с d_{OO} такой же, как у воды.

При наложении поляризующего поля перемещение протонов в водородных связях (мостиковых

протонов) в молекулярных кластерах воды является согласованным движением, в котором при наличии цепей и колец с упорядоченными водородными связями вовлекаются все мостиковые протоны. Колебания мостиковых протонов в молекулярных цепях и кольцах (в том числе входящих в состав объемных клеток) являются движениями больших амплитуд и связаны с колебаниями сжатие–растяжение кислородного каркаса молекул воды и зависит от расстояния между атомами кислорода в водородной связи d_{OO} .

При несимметричном окружении того молекулярного кольца, в котором осциллируют мостиковые протоны, конфигурация, отвечающая вершине потенциального барьера на пути изучаемого процесса, включает заряженные фрагменты $\text{H}_3\text{O}^{+\delta}$, $\text{H}_5\text{O}_2^{+\delta}$ и $\text{OH}^{-\delta}$, число и взаимное расположение которых определены конфигурацией ближайшего окружения кольца.

Возможно, что в каждом температурном интервале превалирует определенный вид кластеров (цепи, димеры, оксимеры и т.д.). В области «пороговых» точек за счёт скачка энергии системы и протонов О–Н...О сетки при переходе на более высокий уровень двухминимумного потенциала меняются ϵ , γ и j , что проявляется в виде максимумов данных физических величин.

Перемещение мостиковых протонов в молекулярных кластерах сетки водородных связей является когерентным и скоррелированным, и в него вовлечены все мостиковые протоны системы. Колебания мостиковых протонов в молекулярных кластерах, входящих в объемные клетки, как и индивидуальных протонов, являются движениями большой амплитуды и связаны с колебаниями (сжатие–растяжение) кислородного каркаса структуры. Базовые частоты движения при значительном возбуждении, приводящем к существенным смещениям мостиковых протонов, в 20–40 раз ниже частот их гармонических колебаний. При менее симметричном окружении кластера меньше заряженных фрагментов формируется в окружении. При менее симметричном окружении кластера–кольца меньше заряженных фрагментов $\text{H}_3\text{O}^{+\delta}$ и $\text{H}_5\text{O}_2^{+\delta}\text{OH}^{-\delta}$ формируется в окружении, в котором перемещаются мостиковые протоны на большие расстояния между ними и ниже потенциальный барьер двухямного потенциала. В небольших изученных кластерах, согласно анализу модельных одномерных квантовых задач, при энергиях возбуждения меньше 500 см^{-1} ниже вершины барьера формируются также состояния, для которых времена жизни составляют около пикосекунды и меньше. И для самых мелких кластеров процесс оказывается возможным уже при энергии возбуждения 17–18 ккал/моль. Когда система приближается к верхним уровням энергии, сокращается время пребывания в этом состоянии.

В этом случае мы можем температурные точки аномалий γ и j в MASD (~ 176.4 , 160, 140 и 120 К) связать с «пороговыми точками» сетки водородных связей О–Н...О с $d_{OO} \sim 2.8 \text{ \AA}$. Эти температуры

также подтверждены спектроскопическими данными (методами ЯМР, ИК и ДС) [17, 19].

Малые дозы γ -радиации (особенно в районе 146 К и в точке Кюри) в MASD, как и в других кристаллогидратах, способны разрушить водородные связи O–H...O, O–H...N. Измерения $\varepsilon(T)$, $\gamma(T)$ и $j(T)$ позволили установить, что облучение сильнее всего сказалось на области температур ~ 145 К, а в парафазе вблизи 176.4 К не обнаружены заметные изменения T_c при дозах от 1 до 10 кРн.

При радиационном облучении образцов происходит разрыв слабых водородных связей, вследствие чего возникает много свободных протонов, оксонов и других кислородно-водородных фрагментов, что повышает прыжковую проводимость носителей тока и поэтому возрастает диэлектрическая проницаемость, пироток и ток термодеполяризации в пороговых температурных точках (для MASD: 120, 143, 160, 177 К).

В таких точках эти соединения и другие водородосодержащие диэлектрики испытывают аномалии электрофизических свойств: например, у фторобериллата аммония $T_c=177$ К, у изоформа KDP CsH_2AsO_4 — $T_c=147$ К и др.

По-видимому, для кристаллов с сеткой водородных связей длиной $d_{\text{OO}} \sim 2.70 \text{ \AA}$ между кислородами характерны уровни энергии в двухминимумном потенциале, отвечающие этим «пороговым» температурам. Эти уровни образуются вследствие расщепления возбужденного уровня основного состояния системы в поле дипольной матрицы других анионов.

Замечательной особенностью перемещения протонов в воде является их необычайно высокая подвижность, в 2 раза превосходящая подвижность ионов щелочных металлов, что связывают с согласованным (когерентным) перемещением мостиковых протонов по цепочке водородных связей, при котором каждый из протонов перемещается на небольшие расстояния по сравнению с возможными перемещениями зарядов. При низких температурах (~ 100 – 150 К) такие явления связывают с увеличением доли туннелирования, без учета которого мала вероятность достижения высоких значений токов проводимости и деполяризации.

Ярким проявлением когерентных скоррелированных колебаний пар молекул воды в цепочках или кольцах O–H...O с углом $\sim 106^\circ$ (симметрия гексагональных звездочек) проявляется в снежинках или призмах-столбиках, которые образуются в облаках в атмосфере в четких температурных интервалах: разнообразные звездочки от -40 °С, плоские шестигранники от -12 до -8 °С, палочки-столбики от -8 до -5 °С. При более низких температурах с неба сыплется снежная крупа или образуется колючий морозный туман.

Перечисленные выше температуры соответствуют нижним возбужденным энергетическим уровням двухминимумного потенциала или расщеплениям этих уровней во внешних полях. В наших опытах другие внутренние поля, которые соответству-

ют другим уровням энергии и температуры перестройки системы.

На основе развитой квантово-химической модели показано, что температурное поведение моды может быть описано откликом ансамбля классических ротаторов, взаимодействующим электродипольным образом [21, 22]. Дипольное упорядочение при компьютерном моделировании, предсказанное в [23], подтвердилось при сегнетоэлектрическом переходе в кордиерите типа порядок–беспорядок при гелиевых температурах (~ 3 К). Аналогичные макроскопические температурные зависимости пироточка и диэлектрической проницаемости мы наблюдали при 11 К в кристаллогидрате лития–таллий тартрате [24] в подрешетке O–H...O водородных связей кристаллизационной воды, что подтверждалось отсутствием петель гистерезиса и отсутствием признаков структурного фазового перехода, что говорит о том, что природа аномалии ε , γ и j связана только с переходом порядок–беспорядок в сетке O–H...O-связей.

Возможно, что подавление структурного перехода в пороговых точках при температурах ниже 160 К в MASD связано с присутствием поляризующих электрических полей. В работах [22, 23] выяснено, что с построением двухминимумного модельного потенциала возможно оценить вероятности и времена туннельного перемещения протонов для энергетического спектра состояний, а также что в случае высоколежащих (вблизи вершины потенциального барьера) дискретных состояний возможны проявления структур, сходных с переходными конфигурациями с временем существования ~ 10 – 12 с. Таким образом, реализуется решетка взаимодействующих электрических диполей.

Особенности согласованных движений ядер кислорода и водорода в кластерах водородной сетки в целом коррелируют с известными коллективными свойствами систем, стабилизированных водородными связями.

Изучение свойств систем с включениями воды в каналы, мембраны, клетки или между слоями матрицы, а также в мембранную оболочку гидратированных белков имеет широкое распространение, что важно, в том числе для понимания функционирования живых организмов. Феномен дипольного электрического упорядочения воды, помимо фундаментальных аспектов, может найти применение в исследовании биосовместимых устройств. Когда в системе велика роль дипольных взаимодействий (например, в сегнетоэлектриках), все частицы, «размазанные по пространству» — формулировка Фейнмана — вместе рассматриваются как область сильных корреляций в квантовой системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты изучения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε , пироккоэффициента γ и токов термо-

деполяризации j в широком диапазоне температур от 90 до 180 К для монокристаллов сегнетоэлектрика MASD. Экспериментальные зависимости демонстрируют ряд максимумов вблизи дискретных температур: ~ 176.4 (T_c), 160, 143, 120 К. Особенностью этих аномалий является совпадение с «пороговыми» точками воды, асимметричность λ -зависимости и влияния замены водорода на дейтерий для T_c , что часто является признаком квантовых взаимодействий в системе, имеющей сетку О–Н...О связей. В квантовой химии это связывают с наличием дискретных уровней энергии системы и свободных радикалов p^+ , OH^- , H_3O^+ в двухминимумном потенциале, а также состояние структуры

матрица-сетка О–Н...О-связей и структур кластеров свободных молекул воды.

Полученные в работе результаты способствуют углублению знаний о свойствах нанолокализованных молекул воды, что важно для понимания свойств биологических объектов (анализе процессов в мембранной оболочке белков и общем метаболизме растительных организмов) и развития представлений об окружающей среде. Кроме того, в работе продемонстрировано, что взаимодействующие нанолокализованные полярные молекулы воды проявляют квантовые свойства, что представляет интерес с точки зрения создания перепутанных состояний в сегнетоэлектриках [21, 22, 25, 26].

- [1] *Lipson H.S.* // *Philosophical Magazine Series*. **1**, N 19. 887. (1935).
- [2] *Okaya Y., Ahmed M.S., Pepinsky R., Vand V.* // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. **109**, N 1-6. 367. (1957).
- [3] *Fletcher R.O.W., Steeple H.* // *Acta Crystallographica*. **17**, N 3. 290. (1964).
- [4] *Fletcher R.O.W., Steeple H.* // *Acta Crystallographica*. **14**, N 8. 891. (1961).
- [5] *Krishnan R.S., Narayanan R.S., Venkatesh G.M., Shmidt P.* // *J. Phys. Soc. Jap.* **28**. Supplement. 233. (1970).
- [6] *O'Reilly D.E., Tsang T.* // *Phys. Rev.* **157**, N 2. 417. (1967).
- [7] *Александрова И.П., Серюков И.В., Жеребцова М.И.* // *ФТТ*. **27**, N 11. 3438. (1985).
- [8] *Зайцева М.П., Жеребцова Л.И., Кожин В.И. et al.* // *Изв. АН СССР, сер. физ.* **31**, N 7. 1168. (1967).
- [9] *Зайцева М.П., Анистратов А.Т., Круминь И.М.* // *Кристаллография*. **19**, N 5. 1020. (1974).
- [10] *Зайцева М.П., Жеребцова Л.И., Виноградова И.С.* // *Изв. АН СССР, сер. физ.* **29**, N 6. 914. (1965).
- [11] *Gavrilova N.D., Novik V.K., Malyshkina I.A.* // *J. Non-Cryst. Solids*. **483**. 60. (2018).
- [12] *Mansingh A., Krupanidis S.B., Prasad E.* // *J. Chem. Phys.* **69**. 3039. (1978).
- [13] *Магатаев В.Н., Глушков В.Ф., Шувалов А.А. et al.* // *Кристаллография*. **28**, N 6. 1214. (1983).
- [14] *Le Montagner S., Rousselot M.-M.* // *J. Phys. Radium*. **21**, N 10. 756. (1960).
- [15] *Струков Б.А., Сонин А.С.* Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970.
- [16] *Makita Y.* // *J. Phys. Soc. Jap.* **19**. 576. (1964).
- [17] *Lines M., Glass A.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford, 2001.
- [18] *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.
- [19] *Пешиков Е.В.* Действие радиации на сегнетоэлектрики. Ташкент, 1972.
- [20] *Верхопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. М., 1979.
- [21] *Бедняков А.С., Новаковская Ю.В.* // *Журнал Физ. Химии*. **90**, N 9. 1358. (2016). (*Bednyakov A.S., Novakovskaya Y.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. **90**, N 9. 1813. (2016).)
- [22] *Бедняков А.С., Степанов Н.Ф., Новаковская Ю.В.* // *Журнал Физ. Химии*. **88**, N 2. 297. (2014). (*Bednyakov A.S., Stepanov N.F. Novakovskaya Y.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. **88**, N 2. 287. (2014).)
- [23] *Belyanchikov M.A., Savinov M., Bedran Z.V. et al.* // *Nature Comm.* **11**. 3937. (2020).
- [24] *Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Novik O.D.* // *Ferroelectrics*. **582**, N 1. 1. (2021).
- [25] *Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Novik O.D.* // *Ferroelectrics*. **585**, N 1. 40. (2021).
- [26] *Novik O.D., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D.* // *Ferroelectrics*. **600**, N 1. 124. (2022).

Electrophysical properties of methylammonium alum single crystals: the role of the hydrogen bond network in the formation of temperature anomalies

N.D. Gavrilova^{1,a}, I.A. Malyshkina^{1,b}, O.D. Novik^{2,c}

¹Department of polymers and crystals physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia
E-mail: ^agavril@polly.phys.msu.ru, ^bmalysh@polly.phys.msu.ru, ^conovik99@gmail.com

Pyroelectric, dielectric properties, and thermodepolarization currents of methylammonium alum crystallohydrate single crystals were studied in temperature range 120–200 K. Temperature dependences of these quantities demonstrated peaks at ~ 143 , ~ 160 , and 176.4 K (Curie point). The behavior, which is typical to many crystals with a network of hydrogen bonds with an О–Н...О distance of $\sim 2.7 \pm 0.1$ Å, is

considered from the point of view of a quantum chemical model of a hydrogen bond network containing water clusters in addition to individual H₂O molecules. The movement of bridging protons in molecular clusters in electric fields is coherent and correlated, and all bridging protons of the system are involved in it. These displacements are associated with oscillations of the oxygen frame of the compression-tension type. The discreteness of the temperature peaks of the electrophysical properties is associated with the discreteness of the energy levels of the double-well potential, caused by the splitting of the excited levels.

PACS: 77.22.Ej.

Keywords: dipole ordering of water, quantum chemical models of hydrogen bond clusters, pyroelectric currents, thermodepolarization currents, discrete energy levels.

Received 19 September 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. **78**, No. . Pp. 531-540.

Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, инженер; тел.: (495) 932-22-07, e-mail: gavril@poly.phys.msu.ru.
2. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-01-75, e-mail: malysh@poly.phys.msu.ru.
3. Новик Ольга Дмитриевна — студент; e-mail: onovik99@gmail.com.