

Efecto combinado de la delocalización cuántica y la alta covalencia como origen del efecto isotópico en el ferroeléctrico con puentes de hidrógeno KDP

S. Koval^(1,2), J. Kohanoff⁽³⁾, R. L. Migoni^(1,2), and E. Tosatti^(2,4)

¹⁾ Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario,
27 de Febrero 210 Bis, 2000 Rosario, Argentina.

²⁾ International Centre for Theoretical Physics,
Strada Costiera 11, I-34014 Trieste, Italy

³⁾ Atomistic Simulation Group, The Queen's University, Belfast BT7 1NN, Northern Ireland.

⁴⁾ International School for Advanced Studies (SISSA),
and Istituto Nazionale Fisica della Materia (INFN), Via Beirut 4, I-34014 Trieste, Italy

Basándonos en la descripción a través de primeros principios de la energética en el ferroeléctrico con puentes de hidrógeno KH_2PO_4 (KDP), realizamos un primer estudio de los efectos cuánticos nucleares y los cambios producidos en la deuteración. El tuneo de clusters incluyendo iones pesados es el que determina la distribución doble pico del hidrógeno en los puentes, medida por difracción de neutrones. El efecto principal de la deuteración es el achicamiento de la densidad de probabilidad del protón en el centro del puente O-H-O, que a su vez debilita la covalencia mediada por el protón en la ligadura. Como consecuencia, el aumento de la distancia O-O y la expansión de la red, se acoplan autoconsistentemente con el descentramiento del protón, explicando el gran efecto isotópico observado y dando cuenta de su conexión con el efecto geométrico.

Based on an accurate first principles description of the energetics in H-bonded KDP, we conduct a first study of nuclear quantum effects and of the changes brought about by deuteration. Cluster tunneling involving also heavy ions is allowed, the main effect of deuteration being a depletion of the proton probability density at the O-H-O bridge center, which in turn weakens its proton-mediated covalent bonding. The ensuing lattice expansion couples selfconsistently with the proton off-centering, thus explaining both the giant isotope effect, and its close connection with geometrical effects.

El compuesto KH_2PO_4 , o KDP, pertenece a una familia de cristales ferroeléctricos (FE), donde las unidades moleculares se conectan a través de puentes de hidrógeno. Una característica importante de esta familia es el gran incremento de la temperatura de Curie T_c con la deuteración. En este caso particular asciende de $\simeq 122\text{ K}$ en KDP a $\simeq 229\text{ K}$ en el compuesto deuterado (DKDP). El origen de este efecto enorme es, aún actualmente, controversial, y ha sido entendido en general desde el modelo de tuneo cuántico (tunneling) propuesto por Blinc,¹ modificado posteriormente para incluir efectos de acoplamiento con la dinámica del K-PO_4 .² Indicaciones de tunneling sólo recientemente se han obtenido³, y la conexión entre el tuneo protónico y el efecto isotópico permanece todavía oscura. Por otro lado, hay fuerte evidencia experimental^{4,5}, que la substitución isotópica actúa produciendo sobretodo una importante modificación de la geometría del puente de hidrógeno,⁶ con una expansión de la distancia O-H-O. El descentramiento protónico y el correspondiente incremento en los parámetros de red por la deuteración, están remarcablemente correlacionados con el incremento en el parámetro de orden y la T_c . Estos hallazgos, estimularon nuevos trabajos teóricos que intentaron explicar estos resultados sin invocar la idea de "tunneling",⁷ aunque a lo sumo lo hicieron sólo a un nivel fenomenológico.

En recientes trabajos mediante cálculos *ab initio*, hemos estudiado la relación entre el ordenamiento

protónico y la polarización para encontrar el origen de la inestabilidad ferroeléctrica.¹³ Encontramos que ésta se origina en una redistribución de carga entre oxígenos no equivalentes en el tetraedro deformado, cuando el protón se descentra. Fuerzas electrostáticas no balanceadas, inducen el desplazamiento del K^+ a lo largo de z . La polarización por desplazamiento iónico se suma a la polarización producida por el desplazamiento de carga en el tetraedro para dar lugar a la aparición de la polarización espontánea en la fase FE.¹³ Más aún, en otro trabajo reciente, demostramos a través del análisis de la correlación entre polarización y descentramiento protónico, que la fuente de la inestabilidad FE es precisamente el descentramiento del H.¹⁴

En el presente trabajo, mediante cálculos de estructura electrónica en el marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), realizamos un estudio de la energética, y subsecuentemente, la cuantización de desplazamientos iónicos colectivos en pequeños clusters de KDP, embebidos en una matriz paraeléctrica (protones centrados). Estos cálculos demostrarán la diferencia entre KDP y DKDP: el protón más delocalizado entre los oxígenos, haciendo de puente, acerca más éstos últimos entre sí, mucho más que lo que logra el deuterón. Este fenómeno, que es esencialmente el origen del efecto geométrico, será ilustrado al final, resolviendo un modelo no-lineal autoconsistente.

Para los cálculos DFT, usamos principalmente dos técnicas diferentes: una que emplea una base de or-

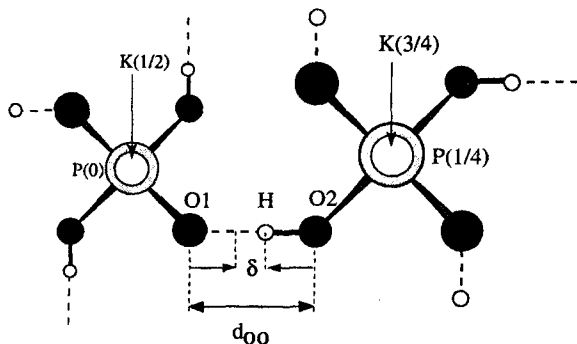


FIG. 1. Vista esquemática de la estructura interna de KDP a lo largo del eje tetragonal. Las coordenadas de P y K relativas a c y a lo largo de ese eje son indicadas. Los hidrógenos en la fase FE, son ligados covalentemente o a través de puentes con los correspondientes oxígenos, lo que se muestra con líneas llenas o a trazos, respectivamente.

bitales pseudoatómicos confinados (SIESTA),⁸ y la otra, una representación con ondas planas (PPW).⁹ Para la primera, elegimos una base DZP con funciones polarizadas, y una energía de confinamiento orbital de $E_c = 50$ meV. En la segunda, la energía de "cutoff" se fija en 150 Ry. En ambos casos, los términos de correlación e intercambio son computados usando funcionales en la aproximación GGA,¹⁰ y usamos también pseudopotenciales que conservan la norma¹¹ para representar la interacción entre los carozos iónicos y los electrones de valencia. Incluimos correcciones de "core" no lineales, para una descripción correcta del ión K. La sólo consideración del punto Γ en la zona de Brillouin, nos da un sampleo suficiente para las grandes superceldas consideradas.

La estructura paraeléctrica (PE) del KDP es tetragonal centrada en el cuerpo con dos unidades KH_2PO_4 por sitio de red. Para describir distorsiones locales, usamos la celda convencional *fcc* doblada en el eje z (128 átomos). La estructura interna se muestra en Figura 1. Por encima de T_c , los protones ocupan con igual probabilidad dos posiciones equivalentes descentradas en el puente, separadas una distancia δ ,¹² mientras que debajo de T_c , se ordenan de manera que cada grupo PO_4 tiene dos hidrógenos unidos covalentemente y otros dos unidos por medios de puentes de H.

En la consideración de los efectos cuánticos provenientes de la sustitución isotópica, necesitamos introducir fluctuaciones nucleares cuánticas sobre el esquema "clásico" de los cálculos electrónicos realizados en las estructuras distorsionadas.^{13,14} Considerar un cálculo completo incluyendo "todos los grados de libertad del sistema infinito", sería técnicamente imposible, en su lugar tomamos un camino diferente. Identificamos a los efectos cuánticos importantes, aquellos que envuelven movimientos de H correlacionados (como los mostrados en Fig. 1) con la relajación de los iones K y P, patrón que sería el más favorable para exhibir inestabilidades FE. Consideraremos este patrón correlacionado como una coordenada colectiva única δ_c . La cuantización de esta coordenada se llevará a cabo dentro de un cluster finito. Aún cuando

las fluctuaciones cuánticas alcanzan en principio todas las escalas de longitud, aquellas que ocurren en el corto rango, serán predominantes al menos fuera de la cercanía de puntos críticos.

Con este espíritu, consideramos una serie de pequeños clusters en KDP de tamaño creciente, dentro de una matriz huésped PE no-distorsionada (protones centrados), con parámetros estructurales correspondientes a los valores experimentales de KDP a $T_c^{\text{KDP}} + 5\text{K}$.¹² Para estos clusters, primero determinamos clásicamente, la variación total de energía como función de $\delta_c/2$. Los clusters comprenden N hidrógenos, en el siguiente orden: (a) N=1; (b) N=4, conectando un grupo PO_4 a la matriz; (c) N=7, conectando dos grupos PO_4 y (d) N=10, conectando 3 grupos PO_4 . Para determinar el efecto del incremento de volumen visto con la deuteración, repetimos los cálculos expandiendo los parámetros estructurales de la red huésped a los valores experimentales correspondientes a DKDP a $T_c^{\text{DKDP}} + 5\text{K}$.¹² Los resultados muestran (Fig. 2, curvas sólidas), que existe inestabilidad sólo cuando el tamaño del cluster es suficientemente grande, dando una medida de la longitud de correlación FE. La inestabilidad es más fuerte (nótese la escala de energía más grande), y la longitud de correlación en consecuencia más chica, en el cálculo con los parámetros estructurales expandidos del DKDP. Esto concuerda con el experimento, mostrando que el orden FE crece con el volumen. Finalmente, el movimiento de K y P es importante. Las curvas a trazos de la Fig. 2, representan la energía de distorsión cuándo sólo los átomos de H se mueven, todos los demás se mantienen fijos. Las energías encontradas son mucho más altas, indicando que este tipo de distorsión simplificada está lejos de la realidad, dejando, e.g., la red del KDP completamente estable.

El siguiente paso con el objetivo de estudiar efectos cuánticos debidos al movimiento de punto zero del protón o el deuterón, es cuantizar los clusters respecto a la coordenada colectiva local $\delta_c/2$. La energía cinética correspondiente, envuelve la masa de cada ión proporcional al cuadrado de su desplazamiento, y obviamente será sensible a la deuteración. Encontramos que la masa efectiva del deuterio (hidrógeno) es alrededor de $\mu_D = 3.0$ ($\mu_H = 2.3$) veces la masa protónica en clusters de DKDP (KDP). Resolviendo la ecuación de Schrödinger para la variable $\delta_c/2$ con masas $\mu_{H,D}$ y los potenciales efectivos de la Figura 2 es trivial. Los niveles de energía del estado fundamental (GS) que caen debajo de las barreras de energía a $\delta_c/2$ son indicados por líneas de puntos. Una energía negativa señala la ocurrencia de tunneling entre $+$ y $- \delta_c/2$, y su aparición provee una gruesa estimación del volumen de correlación. Los resultados muestran que comprende más de N=10 hidrógenos en KDP, pero no más de N=4 deuterios en DKDP. En ambos sistemas, esperamos eventualmente que el "splitting" del tuneleo colectivo, converja a cero a medida que $N \rightarrow \infty$, indicando ferroelectricidad de largo alcance; el "splitting" debería contrariamente permanecer finito en el estado

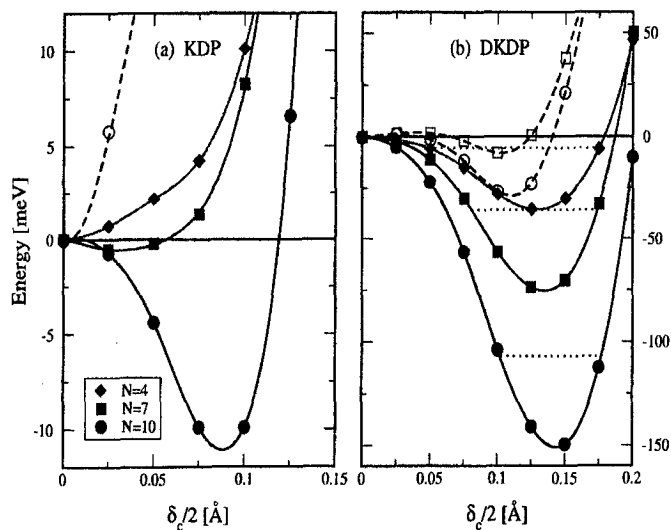


FIG. 2. Perfiles de energía *ab initio* para las distorsiones clásicas de clusters sumergidos en estructuras PE no distorsionadas de (a) KDP y (b) DKDP. Reportamos clusters de $N=4$ (diamantes), $N=7$ (cuadrados), y $N=10$ (círculos). Símbolos llenos y líneas llenas: átomos P y K en el cluster son relajados también, a medida que H se descentra; Símbolos vacíos y líneas a trazos: solo los átomos de H se mueven. Líneas de puntos: energías del GS (sólo las negativas, dando signos de tunneling).

paraeléctrico cuántico, realizable a altas presiones.^{5,16}

La deuteración a geometría fija no afecta el hecho que los desdoblamientos por tuneleo en clusters grandes¹⁵ son mucho más pequeños que $k_B T_c$, lo que hace a la T_c prácticamente insensitiva. Más aún, el cambio de la masa efectiva, se reduce con la inclusión de los núcleos pesados. Esto concuerda con experimentos realizados a altas presiones,^{5,16} donde bajo condiciones estructurales fijas, el efecto isotópico parece ser muy poco notable.

El hecho que las barreras energéticas en DKDP son más grandes que las de KDP, implica que los efectos cuánticos se ven significativamente reducidos en la red expandida del DKDP. Luego de esta observación, la razón del efecto geométrico se hace más clara: en todos los clusters de KDP considerados, las funciones de onda (WF) para la coordenada colectiva δ_c son mucho más delocalizadas, con amplitud mayor cerca de la posición para H centrado ($\delta_c = 0$) entre O1 y O2, que en DKDP. En otras palabras, en KDP el movimiento de punto cero empuja al protón hacia el centro, mucho más efectivamente que a los deuterones en DKDP. Una probabilidad creciente para el protón de estar mas al centro del puente entre dos oxígenos, no es irrelevante a la cohesión del cristal, e identificamos precisamente a ese como el elemento que comprime la celda desde su valor clásico grande al valor más pequeño para KDP. Para estimar un límite superior a tal efecto comparamos los parámetros de red y las distancias d_{OO} de dos cálculos electrónicos clásicos: uno con los H forzados a estar en el medio de los puentes, y el otro con los H completamente fuera de centro en el estado FE clásico. El resultado es $d_{OO} = 2.51$ Å cuando los H están descentrados, cayendo a un valor de $d_{OO} = 2.42$ Å cuando los H están centrados. En el volumen de

equilibrio, estimamos que el centramiento del protón crea una presión equivalente de aproximadamente 20 Kbar. Por lo tanto, un H centrado actúa como un centro de atracción muy fuerte que tracciona acercando a los dos oxígenos del puente, como resultado, el volumen de la red se achica en un 2.3%. En realidad, en la fase PE de alta temperatura los H no están exactamente centrados, y aparecen alternativamente a ambos lados del puente, con lo cual se reduciría un poco la magnitud del efecto.

La deuteración de KDP a DKDP a geometría fija, resulta en una depresión de la probabilidad del deuterio para alcanzar el centro del puente, como se muestra en la Figura 3(a), donde graficamos la WF del protón y el deuterón calculada del potencial de Fig. 2(b), correspondiente a $N=7$ en el DKDP. Esta depresión produce a su vez, un debilitamiento de la covalencia en el bond O-H-O, causando una pequeña expansión de la red que tiene el efecto de incrementar la profundidad de los pozos de potencial, dejando al deuterón aún más localizado, y así sucesivamente, siguiendo el proceso en forma auto-consistente. El efecto auto-consistente global, es mucho más importante que el mero reemplazo a geometría fija de la masa del protón por la masa del deuterón. De hecho, para el mismo tamaño de cluster en KDP, en lugar de un doble pico, la WF exhibe un sólo pico ancho centrado en $\delta_c/2 = 0$ (ver Fig. 3(a)). Este mecanismo es ahora capaz de explicar, al menos cualitativamente, el incremento en el parámetro de orden y la T_c , que está relacionado con la masa solo indirectamente, a través de la modificación geométrica de las escalas de

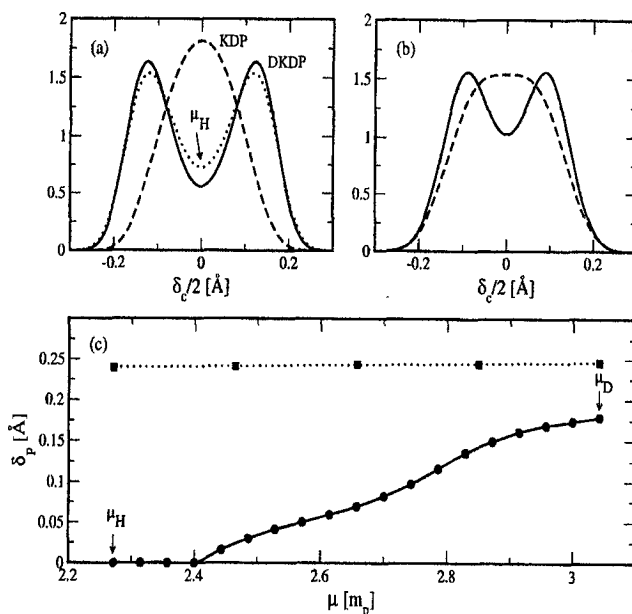


FIG. 3. WF en la PES del cluster $N=7$ para (a) *ab initio* y (b) cálculos del modelo auto-consistente. Líneas sólidas (a trazos) son para DKDP (KDP). Las líneas de puntos son para H en la PES de DKDP. (c) Separación entre picos de la WF δ_p como función de la masa efectiva μ (dada en unidades de la masa del protón) para el modelo auto-consistente (círculos) y para potencial fijo del DKDP (cuadrados). Las líneas son sólo guías a los ojos.

energía y longitud.

Hemos construido un modelo sencillo para demostrar el comportamiento no lineal que aparece en la sustitución isotópica en KDP. Para ello, modificamos el potencial efectivo para el hidrógeno en la ecuación de Schrödinger para el cluster, adicionando un término cuadrático dependiendo de la WF. El potencial efectivo tiene ahora la siguiente forma: $V_{\text{eff}}(x) = V_0(x) - k|\Psi(x)|^2$, donde $x = \delta_c/2$ y $V_0(x)$ es un doble-pozo cuártico similar a los de Fig. 2. El término no lineal $|\Psi(x)|^2$, nos da el "feedback" positivo discutido previamente, ya que una masa decreciente, incrementará $|\Psi(x)|^2$ en el centro, que a la vez bajará la barrera en ese punto, llevando a aumentar nuevamente $|\Psi(x)|^2$, y así sucesivamente. Eligiendo apropiadamente k y el potencial "desnudo" $V_0(x)$, encontramos que los correspondientes perfiles *ab initio* de la WF para KDP y DKDP son cualitativamente reproducidos (Fig. 3(b)). La solución auto-consistente, se transforma de doble pico a pico único, cuando la masa cambia del caso DKDP "puro" a KDP "puro", como se muestra con círculos en la Fig. 3(c). Esta notable dependencia con la masa, contrasta notoriamente, con la muy débil dependencia obtenida a potencial y geometría fijos en DKDP (ver símbolos cuadrados en Fig. 3(c)) y puede ahora explicar el controversial y enorme efecto isotópico en la ferroelectricidad del KDP.¹⁸

Concluyendo, mostramos con cálculos de primeros principios en la fase modelada PE del KDP, que distorsiones que envuelven solo átomos de H, no evidencian inestabilidades importantes. En cambio, el tunelelo de clusters pesados incluyendo átomos de K y P, explicarían la doble ocupación en la fase PE, en acuerdo con observaciones de distribuciones de doble pico para el ión P.¹⁷ Aunque el tunneling, es por supuesto, el ingrediente crucial en el efecto isotópico, su cambio a geometría de red fija, da cuenta solamente de una pequeña fracción del efecto isotópico. El principal efecto de reemplazar deuterones por protones, es un aumento de la delocalización cuántica del protón en el centro del puente. Esto da lugar a una fuerte covalencia mediada por el protón, en el puente O-H-O, que contrae la red, lo que a su vez delocaliza más el protón, y así en un loop no lineal. Al final, el gran efecto isotópico en T_c es dominado por el efecto geométrico. Este efecto, de todos modos, es disparado por el tunneling, reconciliando así estos dos aspectos largamente discutidos en el pasado.

Agradecemos a R.J. Nelmes, M.I. McMahon, R. Resta, A. Bussmann-Holder, G. Colizzi, G. Reiter, M.G. Stachiotti y D. Marx por discusiones esclarecedoras. R.M. y S.K. agradecen el soporte y la ayuda de CONICET, Argentina, y del ICTP, Trieste. El trabajo de E.T. es financiado por MIUR COFIN01, y por INFN/G.

- ¹ R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids **13**, 204 (1960).
- ² K. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 497 (1968); E. Matsushita and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **67**, 1 (1982); T. Matsubara and E. Matsushita, Prog. Theor. Phys. **71**, 209 (1984); M. Kojyo and Y. Onodera, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 4391 (1988); A. Bussmann-Holder and K.H. Michel, Phys. Rev. Lett. **80**, 2173 (1998).
- ³ Experimentos de scattering Compton, parecen dar evidencias de tunneling (G. Reiter, Comunicación privada).
- ⁴ M. Ichikawa, K. Motida and N. Yamada, Phys. Rev. B **36**, 874 (1987); Z. Tun *et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 245 (1988); R.J. Nelmes, *ibid.* **21**, L881 (1988).
- ⁵ M.I. McMahon *et al.*, Nature (London) **348**, 317 (1990).
- ⁶ J.M. Robertson and A.R. Ubbelohde, Proc. R. Soc. London A **170**, 222 (1939).
- ⁷ H. Sugimoto and S. Ikeda, J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 603 (1996)
- ⁸ P. Ordejón, E. Artacho and J.M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996); D. Sánchez-Portal *et al.*, Int. J. Quantum Chem. **65**, 453 (1997).
- ⁹ C. Cavazzoni and G.L. Chiarotti, Computer Phys. Commun. **123**, 56 (1999).
- ¹⁰ J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- ¹¹ N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- ¹² R.J. Nelmes, Z. Tun and W.F. Kuhs, Ferroelectrics **71**, 125 (1987).
- ¹³ S. Koval *et al.*, Comput. Mater. Science **22**, 87 (2001).
- ¹⁴ S. Koval *et al.*, Ferroelectrics **268**, 239 (2002)
- ¹⁵ Para la transición de segundo orden (aproximada) en KDP (ver G.A. Samara, Ferroelectrics **5**, 25 (1973)), los clusters grandes son los relevantes.
- ¹⁶ R.J. Nelmes *et al.*, Ferroelectrics **124**, 355 (1991).
- ¹⁷ M.I. McMahon *et al.*, Europhys. Lett. **13**, 143 (1990).
- ¹⁸ S. Koval, J. Kohanoff, R. Migoni and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. (2002), aceptado, en prensa.