

**Поиск «Водяного сегнетоэлектричества»
в водосодержащих кристаллах кордиерита**

З.В.Бедрань¹, М.А.Белянчиков^{1,2}, Е.С.Жукова^{1,2}, В.Г.Томас³, Е.Симчук¹, Б.П.Гориунов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

² Институт общей физики им. Прохорова РАН

³Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения РАН

Несмотря на кажущуюся простоту молекулы H_2O , вода проявляет свойства, которые, по сравнению с другими жидкостями, остаются на сегодняшний день наименее исследованными и понятными. Одна из основных причин состоит в наличии межмолекулярных водородных связей, благодаря которым молекулы воды образуют чрезвычайно разнообразные конфигурации, как между собой, так и с окружением. В жидкой воде именно водородные связи препятствуют взаимной ориентации молекул через электрическое диполь-дипольное взаимодействие (дипольный момент молекулы воды весьма значителен и составляет величину порядка 1.9 Дебая). Считается, что такая ориентация молекулярных диполей и образование водяной сегнетоэлектрической конфигурации в различных структурах («водяное сегнетоэлектричество») играет важнейшую роль во многих процессах в биологических, химических, геологических, метеорологических и др. системах.

В работе [1] нам впервые удалось реализовать условия, в которых отдельные молекулы воды оказались способными эффективно взаимодействовать посредством диполь-дипольных связей. В процессе роста кристаллов берилла отдельные молекулы H_2O оказываются локализованными в наноразмерных порах его кристаллической решетки и располагаются на расстоянии друг от друга достаточно большом, чтобы водородные связи были подавлены, но не слишком большим, чтобы диполь-дипольное взаимодействие оставалось существенным. С применением метода радио- и терагерцовой спектроскопии нами наблюдалось возникновение (потенциального) сегнетоэлектрического состояния в подсистеме молекул воды. Состояние с макроскопической электрической поляризацией оказалось подавлено, предположительно из-за недостаточно сильной корреляции между молекулами воды, либо благодаря гексагональной симметрии кристалла и соответствующего отсутствия выделенного направления для молекулярных диполей в равноминимумном потенциале.

Целью настоящего исследования является попытка реализации реального сегнетоэлектрического состояния в водосодержащем кристалле кордиерита, структурно весьма близкого к бериллу. В отличие от берилла, однако, кристаллическая решетка кордиерита характеризуется орторомбической симметрией. Как следствие, в подсистеме нано-размерных пор существует выделенное направление, и этот факт может «спровоцировать» дипольные моменты молекул воды сориентироваться в одном направлении, т.е. способствовать возникновению макроскопического сегнетоэлектрического основного состояния. В качестве объекта исследований использовался природный кордиерит из метаморфических пород Южно-Чуйского хребта (Горный Алтай, Россия).

С применением методов терагерцовой и инфракрасной спектроскопии нами выполнены первые измерения диэлектрических спектров природного кристалла кордиерита, при комнатной температуре и в двух поляризациях, в геометрии, когда вектор E электрического поля излучения параллелен и перпендикулярен кристаллографической оси c .

В одной из поляризаций нами наблюдалась линия поглощения в диапазоне от 24 до 40 см⁻¹, схожая с мягкой сегнетоэлектрической модой, зафиксированной нами в кристалле берилла [1]. Линия отсутствует в другой поляризации. Нами проведено обезвоживание кристалла (отжиг при температуре 1000 С в вакууме в течение 40 часов). В результате кристалл потерял в весе 1.5%. Исчезновение из инфракрасных спектров обезвоженного образца трёх известных внутримолекулярных мод (около 1600 см⁻¹ и 3600 см⁻¹) свидетельствует о том, что практически все молекулы воды покинули нано-поры. Оказалось также, что обнаруженная нами на терагерцовых частотах линия поглощения также исчезла. Таким образом, нами обнаружен дополнительный, по отношению к бериллу, кристалл, ионная решетка которого, возможно, образует периодический набор нано-размерных пор, содержащих отдельные молекулы воды, в коллективе которых возможна реализация макроскопического упорядочения дипольных моментов.

Для выяснения деталей температурно-частотного поведения обнаруженной терагерцовой линии поглощения планируется проведение криогенных спектроскопических экспериментов.

Авторы благодарят С.З.Смирнова за предоставленные кристаллы кордиерита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-02-00255), а также проекта Министерства образования и науки Российской Федерации «5-100».

Литература

1. Gorshunov, B.P. et al. Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl. Nat. Commun. 7:12842 doi: 10.1038/ncomms12842 (2016).