

Моделирование коллективных и одночастичных возбуждений молекул воды в кристалле берилла

М.А. Белянчиков¹, С. Третьяк², Б.П. Горшунов^{1,3}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Лос-Аламосская национальная лаборатория

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Система упорядоченных молекул воды в периодической матрице суб-нанометровых полостей, образованных кристаллической решеткой берилла, представляет собой удобную модельную систему для исследования свойств локализованных молекул воды. Сильная локализация и отсутствие близкодействующих водородных связей, характерных для воды в конденсированных фазах, существенно меняют физические свойства одиночной водяной молекулы и ансамбля таких молекул в целом. В частности, было продемонстрировано существование когерентной делокализации протонов молекул H_2O в поре берилла [1] и существование потенциального сегнетоэлектричества в такой системе [2]. Для анализа макроскопического поведения системы необходимо явное понимание микроскопической динамики молекул воды и ассоциация характерных энергий с конкретными спектральными особенностями. Наиболее точное описание микроскопических свойств атомарной системы возможно путем прямого задания атомарной структуры объекта и решения уравнения Шредингера для электронной подсистемы.

В задачах физики твердого тела наиболее универсальным является квантовомеханическое рассмотрение в приближении теории функционала плотности [3]. В рамках теории функционала плотности (DFT, density functional theory) нами было выполнено моделирование динамики кристалла берилла с водой в кристаллических порах. С помощью DFT для молекулы воды в кристаллическом окружении была получена атомарная геометрия (рис. 1) и исследована потенциальная энергетическая поверхность. С использованием информации о форме и амплитуде внешнего потенциала для молекулы воды было произведено моделирование температурной динамики сегнетоэлектрической мягкой моды ансамбля водяных молекул в кристалле берилла. Для моделирования температурной динамики сегнетоэлектрической мягкой моды в параэлектрической фазе была взята ротационно-либрационная модель диполей, изначально предложенная Накаимой и Найа [4] и расширенная нами на случай шестиминимумного косинусоидального потенциала.

Для описания спектральных особенностей, не связанных с коллективной динамикой водяного ансамбля, был использован формализм теории возмущения для теории функционала плотности (DFPT). В рамках теории возмущения для теории функционала плотности были вычислены частоты, собственные вектора и интенсивности нормальных мод колебаний одиночной молекулы воды в кристалле берилла (рис. 2). Изотопический сдвиг, рассчитанный из собственных векторов нормальных мод, полностью совпадает с результатами, полученными при измерении спектров оптической проводимости для кристаллов с молекулами H_2O и D_2O .

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ.14-02-00255 А, 2014-2016. Выражаю благодарность Жугаевичу А. за консультации по вычислительным методам и Жуковой Е. за помощь в обработке экспериментальных данных.

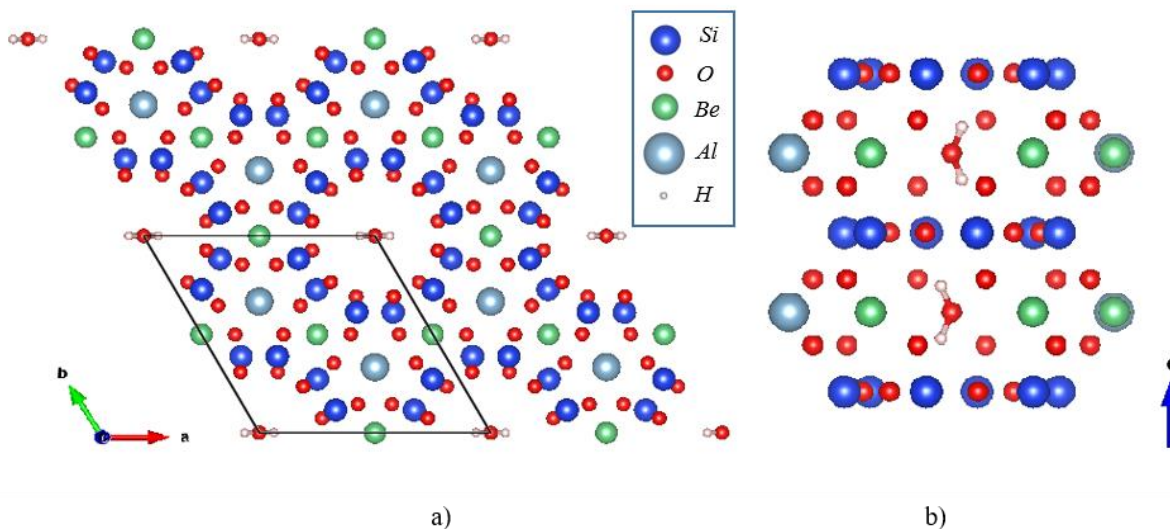


Рис. 1. а) Атомарная структура кристалла берилла, отдельно выделена элементарная ячейка. б) поры кристалла берилла, формирующие каналы, заполненные молекулами воды. Стрелками обозначены векторы трансляции a , b и c элементарной ячейки.

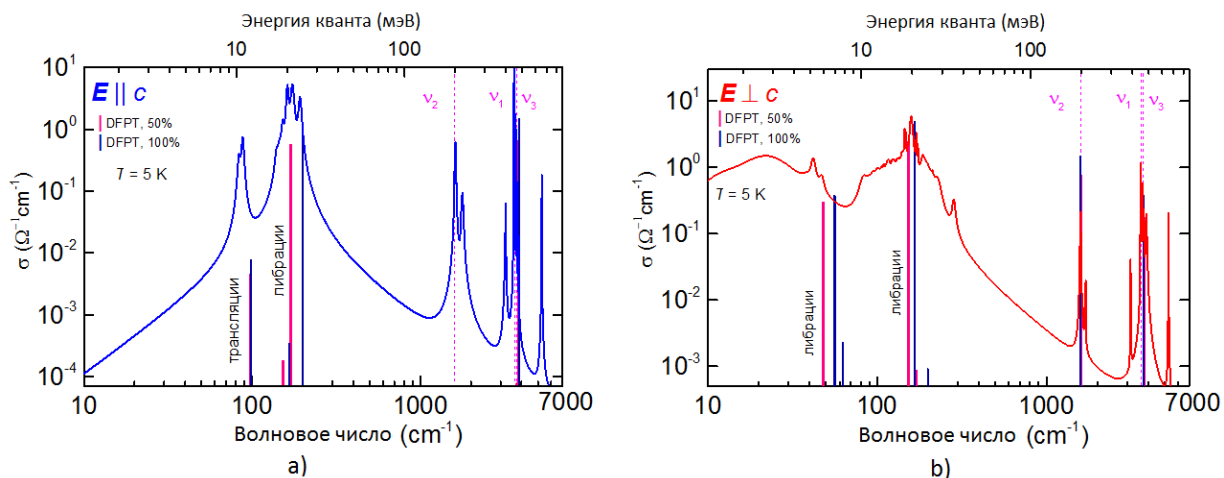


Рис. 2. Спектры оптической проводимости для параллельной (а, вектор E излучения параллелен оси c , сплошная линия) и перпендикулярной (б, вектор E перпендикулярен оси c , сплошная линия) поляризации. Сплошными вертикальными линиями показаны положения и относительные интенсивности собственных мод, полученных из теории возмущения для теории функционала плотности (DFPT). Пунктирные линии показывают положения внутримолекулярных мод свободной молекулы воды.

Литература

1. *Kolesnikov A. I.* [et al.]. Quantum tunneling of water in beryl: a new state of the water molecule // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 116, N. 16. P. 167802.
2. *Gorshunov B.P.* [et al.]. Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl // *Nature Comm.* 2016. V. 7. P. 12842.
3. *Hasnip Philip J.* [et al.]. Density Functional Theory in the Solid State // *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences.* 2014. V. 372, N.2011. P. 20130270.
4. *Nakajima Y. & Naya S.* Orientational phase transition and dynamic susceptibility of hindered-rotating dipolar system—a librator-rotator model— // *J. Phys. Soc. Jpn* 1994. V. 63. PP. 904–914.