

Терагерцовая-инфракрасная спектроскопия молекул H_2O , локализованных внутри nano-полостей кристаллической решётки диэлектрика

Е.С. Жукова,

отдел субмиллиметровой спектроскопии ИОФ РАН

Несмотря на кажущуюся простоту молекулы H_2O , вода проявляет свойства, которые, по сравнению с другими жидкостями, остаются на сегодняшний день наименее исследованными и понятыми. Причина состоит, главным образом, в способности молекул образовывать чрезвычайно разнообразные конфигурации водородных связей, как между собой, так и с окружением. Качественно новые свойства возникают при помещении молекулы H_2O в nano-размерные полости. Такие свойства являются сегодня предметом интенсивных исследований ввиду практической распространённости подобных систем (биология, геология, физика, ...). Чтобы разобраться в необычайно сложном многообразии соответствующих физических свойств, целесообразно начинать, по возможности, с наиболее простых ситуаций. Нами проведено исследование предельно простой и поэтому модельной системы, когда одиночная молекула H_2O находится в суб-наноразмерной (0.51 нм) полости, сформированной упорядоченным высокосимметричным окружением ионов кристаллической решётки берилла ($\text{Mn}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), с которыми она взаимодействует

через слабые связи хорошо известной геометрии.

Нами выполнены первые детальные и систематические измерения широкодиапазонных (от 1 cm^{-1} до 7000 cm^{-1}) спектров оптической проводимости и диэлектрической проницаемости водосодержащего (1 - 2 весовых %) образца $\text{Mn}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в обширной области температур, от 5 К до 300 К. Измерения на дегидратированном кристалле (отжиг при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов) позволили идентифицировать резонансные линии поглощения, обусловленные исключительно колебаниями водяных молекул (на фоне фононных резонансов) – см. Рис.1. В области инфракрасных частот, выше 1000 cm^{-1} , наблюдаются хорошо известные резонансы,

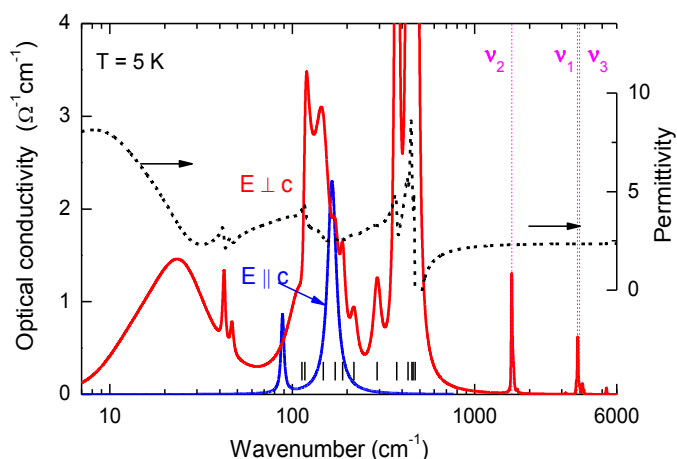


Рис.1. Терагерцовые-инфракрасные спектры оптической проводимости и диэлектрической проницаемости, вызванные колебаниями молекул воды в nano-полостях кристаллической решётки берилла и измеренные при температуре $T = 5 \text{ K}$ в поляризациях, когда вектор электрического поля зондирующего излучения параллелен (синий цвет) и перпендикулярен (красный цвет) кристаллографической оси c . Вертикальными чёрточками показаны частоты отдельных резонансов. Показаны также внутримолекулярные моды ν_1 , ν_2 и ν_3 .

обусловленные внутримолекулярными колебаниями молекулы H_2O .

В далёкой инфракрасной области, ниже 1000 cm^{-1} , вплоть до суб-терагерцовых частот, обнаружен богатый набор резко анизотропных резонансных линий поглощения,

обусловленных колебаниями одиночной молекулы H_2O , локализованной внутри суб-наноразмерной полости. При гелиевых температурах в поляризации, когда вектор \mathbf{E} электромагнитного излучения параллелен кристаллографической оси c наблюдаются лишь два резонанса, при 90 см^{-1} и 160 см^{-1} . В то же время, в поляризации, когда вектор \mathbf{E} перпендикулярен оси c зафиксированы две зоны, при $150 - 200 \text{ см}^{-1}$ и $400 - 500 \text{ см}^{-1}$, каждая из которых состоит из более узких пиков. На терагерцовых-суб-терагерцовых частотах обнаружен широкий пик поглощения со сложной, нелорентцевой спектральной формой с тремя чрезвычайно узкими резонансами на его высокочастотном «плече».

Нами предложена модель, позволяющая в первом приближении интерпретировать наблюдаемые резонансные поглощения и их резкую анизотропию. В рамках нашей

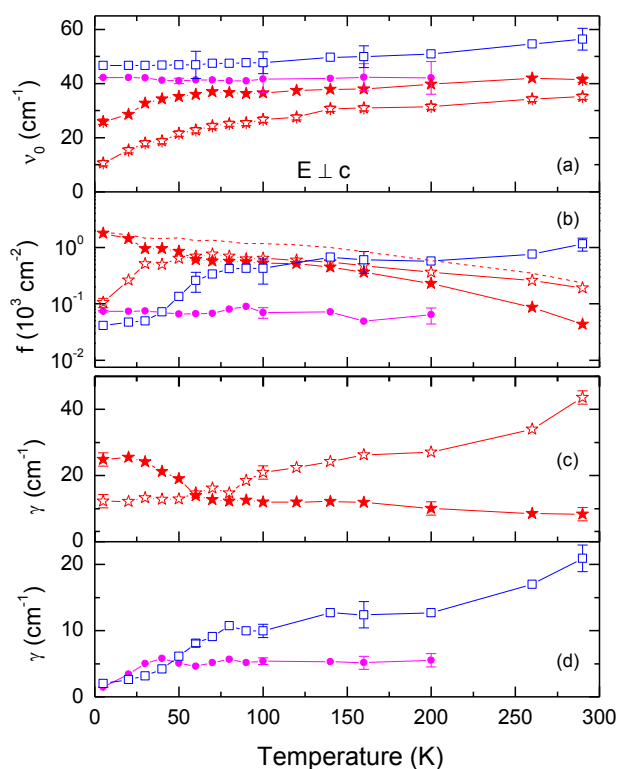


Рис.2. Температурные зависимости параметров некоторых линий поглощения, вызванных колебаниями молекул воды в нано-полостях кристаллической решётки берила: собственных частот (a), сил осцилляторов (b) и затуханий (c,d).

а также абсолютные значения этих параметров свидетельствуют о необходимости дальнейшего развития предложенной модели и учёта более сложной формы потенциала (в сравнении с пока рассмотренной параболической), возможного влияния примесей и взаимодействия между молекулами H_2O .

С целью получения дополнительной экспериментальной информации о природе наблюдаемых резонансов поглощения в настоящее время проводятся измерения терагерцовых-инфракрасных спектров кристаллов берила с молекулами тяжёлой воды D_2O в субнаноразмерных порах решётки берила, а также в условиях внешних магнитных полей (до 7 Тесла). Соответствующие работы ведутся в рамках проекта РФФИ 14-02-00255 «Энергетические состояния молекулы воды, изолированной в нано-полости кристаллической решётки диэлектрика», в котором я являюсь руководителем.

модели мы связываем зоны поглощения в далёкой инфракрасной области – в районе $150 - 200 \text{ см}^{-1}$ и $400 - 500 \text{ см}^{-1}$, соответственно, с трансляционными и либрационными колебаниями молекулы воды в поляризованном ей окружении ионной решётки кристалла. «Тонкую структуру» зон мы связываем с оптическими переходами с основного состояния на состояния, образованные расщеплением колебательных уровней в следствие туннелирования между состояниями молекулы H_2O в минимумах потенциального рельефа, образованного ионами кристаллической решётки гексагональной симметрии. Широкий максимум поглощения в терагерцовой области связывается с оптически активными переходами между уровнями туннельного расщепления основного состояния.

Детально исследованная температурная зависимость параметров линий поглощения (интенсивностей, собственных частот, затуханий) – пример показан на Рис.2,

Результаты исследований представлены в публикациях, приведённых ниже, и докладывались на многочисленных Российских и международных конференциях и на семинарах, в том числе на семинаре ИОФ РАН.

Список публикаций

1. Boris P. Gorshunov, Elena S. Zhukova, Victor I. Torgashev, Vladimir V. Lebedev, Gil'man S. Shakurov, Reinhard K. Kremer, Efim V. Pestrjakov, Victor G. Thomas, Dimitry A. Fursenko, and Martin Dressel. Quantum Behavior of Water Molecules Confined to Nanocavities in Gemstones. *J. Physical Chemistry Letters*, vol.4, p.2015-2020 (2013).
2. Elena S. Zhukova, Victor I. Torgashev, Boris P. Gorshunov, Vladimir V. Lebedev, Gil'man S. Shakurov, Reinhard K. Kremer, Efim V. Pestrjakov, Victor G. Thomas, Dimitry A. Fursenko, A.S.Prokhorov and Martin Dressel. Vibrational states of a water molecule in a nano-cavity of beryl crystal lattice. *J. Chemical Physics*, **140**, 224317 (2014).
3. E.S.Zhukova, B.P.Gorshunov, V.I.Torgashev, V.V.Lebedev, G.S.Shakurov, R.K.Kremer, E.V.Pestrjakov, V.G.Thomas, D.A.Fursenko, M.Dressel. Quantum behaviour of water molecule in gemstone: terahertz fingerprints. *Journal of Physics: Conference Series* 486, 012019 (2014).
4. B. Gorshunov, E.S. Zhukova, V.I. Torgashev, E.A. Motovilova, V.V. Lebedev, A.S. Prokhorov, G.S. Shakurov, R.K. Kremer, V.V. Uskov, E.V. Pestrjakov, V.G. Thomas, D.A. Fursenko, C. Kadlec, F. Kadlec, M. Dressel. THz-IR spectroscopy of single H₂O molecules confined in nano-cage of beryl crystal lattice. Accepted by *Phase Transitions*.