

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

Белянчиков Михаил Анатольевич

Фазовые состояния электродипольной решетки
молекул воды в матрице кристаллов
берилла и кордиерита

специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Доктор физико-математических наук
Горшунов Борис Петрович

Долгопрудный – 2020

Работа прошла апробацию в лаборатории терагерцовой спектроскопии Центра фотоники и двумерных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Горшунов Борис Петрович
д.ф.-м.н.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН).

Защита состоится «25» декабря 2020 г. 10:00 на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.07.003 по адресу 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета)

<https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «15» октября 2020 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В последние годы значительное внимание исследователей уделяется свойствам систем взаимодействующих «точечных» электрических диполей. Особый интерес к этой области обусловлен тем, что квантовое поведение и квантовые критические эффекты в таких электродипольных системах должны проявляться качественно иным образом по сравнению с достаточно детально изученными системами магнитных диполей [1]. Причина заключается в различных природах взаимодействия электрических и магнитных диполей, наличии в магнитных подсистемах эффектов, не присущих электродипольным системам, таких, например, как обменное взаимодействие и прецессия спинов; кроме того, интенсивности электрических и магнитных сил существенно различаются – электрическая константа дипольного взаимодействия превышает по величине магнитную более чем на четыре порядка величины, в $\alpha^{-2} \approx 137^2$ раз (α – постоянная тонкой структуры), т.е. электродипольные системы характеризуются существенно более сильным взаимодействием. Если физические свойства взаимодействующих спинов интенсивно изучались на протяжении десятилетий [2–5], то исследования свойств ансамблей «точечных» электрических диполей в настоящее время находятся лишь на начальной стадии. Электродипольные системы имеют большой потенциал для выявления новых экзотических состояний вещества, таких, например, как электродипольные квантовые жидкости [6, 7], электродипольные конденсаты Бозе-Эйнштейна [8], сверхтекучие кристаллы [9]; особый интерес связан с возможностью использования решетки электрических диполей в качестве универсальной модели спиновых систем [10]. Вместе с фундаментальным интересом понимание природы электродипольных фаз имеет потенциал и для технологических применений [11–16], в частности, в областях технологий сегнетоэлектриков, искусственных квантовых систем.

Несмотря на наличие теоретических работ [17, 18], практическая реализация систем с взаимодействующими «точечными» электрическими диполями, расположенными в соответствии с желаемой геометрией (пространственной симметрией, взаимным расстоянием, поляризацией и т. д.) оказывается весьма непростой задачей, в отличие от магнитных систем. Основной существующий сегодня подход предполагает локализацию отдельных молекул с постоянным дипольным моментом в оптической интерференционной решетке [19–21]. Существенными плюсами в данном подходе являются гибкость метода с точки зрения выбора молекулярных диполей, гарантированное самим подходом отсутствие отличных от диполь-дипольного взаимодействий, возможность изменения в широких пределах параметров и симметрии решетки диполей. Однако метод обладает и существенными недостатками, связанными, например, с принципиальной необходимостью использования молекул в ультрахолодном состоянии, что накладывает ограничения на температурный диапазон и на методы исследования таких решеток.

Учитывая описанные проблемы, возникающие при практической реализации электродипольных решеток, в настоящей работе предложен альтернативный подход, основанный на исследовании квазисвободных электродипольных молекул, локализованных в наноразмерных порах внутри кристаллических решеток алюмосиликатов. Широкий класс кристаллов, таких как берилл, кордиерит, натролит, анальцит, имеют в своей структуре наноразмерные поры, в которые в процессе роста кристалла захватываются отдельные молекулы воды, которые оказываются лишь незначительно связанными с ионами решетки. Синтез таких кристаллов с нанолокализованными квазисвободными молекулами воды, обладающими значительным (1.85 Дебая) дипольным моментом и расположенными в периодической системе нанопор кристаллической матрицы, предоставляет исследователям чрезвычайно удобный для исследований способ реализации решетки взаимодействующих электрических диполей. Достоинствами такой системы является то, что полученный таким образом образец электродипольной решетки фактически представляет собой твердый макроскопического размера кристаллический образец, допускающий изучение в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, давления, электрических полей и др.) с применением широкого арсенала экспериментальных техник, в том числе и контактных измерений, недоступных для оптических электродипольных решеток. Помимо выявления новых электродипольных фаз, исследования свойств нанолокализованных молекул воды в кристаллах представляет также интерес ввиду широкого распространения похожих состояний в природе (геология, метеорология, минералогия). Свойства молекул воды, локализованных на различных интерфейсах, играют важную роль и в различных областях естественных наук (например, в биологии, фармацевтике, пищевой промышленности и материаловедении), включая области знаний о живых организмах (вода в клетках и мембранных каналах, гидратационные оболочки белков [22–25]) и даже науки о вселенной (образование планет или пребиотических соединений [26]).

Несмотря на то, что описанные объекты чрезвычайно удобны для экспериментальных исследований и теоретического анализа, имеющиеся в литературе экспериментальные результаты по свойствам систем взаимодействующих полярных молекул воды разрознены, зачастую являются противоречивыми и скорее ставят больше вопросов, чем дают ответов. Большинство из существующих экспериментальных работ предоставляют спектроскопические результаты, полученные в ограниченных спектральных диапазонах [27, 28], и термодинамические данные [29–32] без глубокого анализа микроскопической природы эффектов, происходящих в ансамбле молекулярных диполей как целого. Важно также отметить, что в последнее время все чаще стали появляться теоретические работы, посвященные анализу фазовых переходов и природы основных состояний электродипольных систем. Предсказывается существование фазовых переходов, которые могут происходить в условиях широкого разнообразия симметрии и размерности

электродипольных решеток [8, 17, 18]. Получаемые теоретические заключения, очевидно, требуют надежной экспериментальной верификации.

Цель диссертационной работы состояла в проведении первых систематических и детальных исследований природы возбуждений и фазовых состояний электродипольных решеток полярных молекул воды в матрицах монокристаллов берилла и кордиерита с применением методов широкодиапазонной (1 Гц - 210 ТГц) диэлектрической спектроскопии, термодинамических измерений, компьютерного моделирования и теоретического анализа.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез искусственных кристаллов берилла и отбор высококачественных природных кристаллов кордиерита, содержащих нанолокализованные полярные молекулы воды.
2. Детальная и всесторонняя характеристика кристаллов с использованием рентгеновской дифрактометрии, гравиметрического анализа, химического анализа, электронного микроанализа.
3. Получение и исследование температурно-зависимых широкодиапазонных спектров диэлектрической проницаемости, оптической проводимости, а также температурного поведения теплоемкости водосодержащих и обезвоженных кристаллов; разделение вкладов в измеренные характеристики от кристаллических матриц и электродипольных решеток молекул воды.
4. Проведение теоретического анализа и компьютерного моделирования для выявления природы основных состояний, типов обнаруженных фазовых переходов и одночастичных и коллективных возбуждений в электродипольных решетках полярных молекул воды в матрицах кристаллов гексагонального берилла и орторомбического кордиерита.

Основные методы исследования. В качестве экспериментальных методов исследования в работе использовались терагерцовая импульсная спектроскопия с временным разрешением, инфракрасная Фурье-спектроскопия, в том числе с применением инфракрасной микроскопии, контактная радиочастотная импеданс-спектроскопия, волноводная СВЧ-спектроскопия, измерение пиротоков, релаксационный метод измерения теплоемкости. Для исследования свойств объектов при низких температурах применялись проточные гелиевые криостаты, криостаты замкнутого цикла типа «импульсная труба», криостаты с откачкой гелия-3. Для синтеза и характеристики образцов применялись, соответственно, гидротермальный метод роста кристаллов, рентгеновская дифрактометрия, гравиметрический анализ, химический анализ, электронный микроанализ, вакуумный отжиг образцов. При интерпретации полученных экспериментальных данных использовались теоретический анализ с помощью теории среднего поля и компьютерное моделирование методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) и методом Монте-Карло.

Научная новизна. В работе впервые проведены детальные и систематические исследования свойств электродипольных решеток полярных молекул воды, реализованных на основе кристаллов гексагонального берилла и орторомбического кордиерита, ионные решетки которых содержат периодически расположенные в пространстве наноразмерные полости с отдельными молекулами воды, взаимодействующими между собой посредством электродипольной связи. Обнаружены и на микроскопическом уровне проанализированы эффект квантового параэлектричества в ансамбле молекул воды и фазовый переход типа порядок-беспорядок в состоянии с сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим упорядочениями электродипольной решетки водяных молекул. Проинтерпретирована природа обнаруженных возбуждений электродипольных решеток молекул H_2O .

Научная и практическая значимость результатов. В работе продемонстрировано наличие класса объектов, водосодержащих диэлектрических кристаллов, удобных для изучения влияния наноразмерной локализации на свойства воды, а также для исследования свойств трёхмерной решётки «точечных» электрических диполей. Полученные в работе результаты способствуют углублению знаний о свойствах нанолокализованных молекул воды, что важно для понимания свойств биологических объектов и развития представлений об окружающей среде. С точки зрения физики конденсированного состояния, решетка нанолокализованных молекул воды в кристаллической матрице является одним из немногих примеров объектов, удобных для исследований и анализа систем «точечных» электрических диполей, и является перспективным «полигоном» для поиска экзотических фаз конденсированного состояния вещества. Кроме того, в работе продемонстрировано, что взаимодействующие нанолокализованные полярные молекулы воды проявляют квантовые свойства, что представляет потенциальный интерес с точки зрения создания источников когерентного и некогерентного излучения и искусственных квантовых систем.

Положения, выносимые на защиту:

1. Динамика молекул легкой (H_2O) и тяжелой (D_2O , DHO) воды, локализованных в матрице наноразмерных пор гексагональной кристаллической решетки берилла, описывается моделью квазисвободного ротатора в шести-ямном потенциале с энергетическими барьерами порядка 1 мэВ. Водяные линии поглощения, обнаруженные в водосодержащих кристаллах берилла в терагерцовом и инфракрасном диапазонах частот, имеют трансляционную, либрационную либо смешанную либрационно-трансляционную природу и демонстрируют частотные изотопические сдвиги.
2. Электродипольная решетка молекул лёгкой воды, распределённых по матрице гексагональной кристаллической решётки берилла, обладает свойствами квантового параэлектрика с сегнетоэлектрической

терагерцовой мягкой модой, частота и диэлектрический вклад которой демонстрируют температурное поведение, описываемое в рамках модели Барретта с характерной «квантовой» температурой 10-20 К. Фазовый переход в упорядоченную дипольную фазу подавляется в следствие существенно квантового поведения молекул воды в нанопорах берилла и наличия квантовых флуктуаций в основном состоянии.

3. Молекулы воды, локализованные в матрице наноразмерных пор орторомбической кристаллической решетки кордиерита, находятся под воздействием четырёх-ямого локализующего потенциала с выделенным направлением ориентации молекулярных диполей вдоль кристаллографической оси *b* и *c* глубиной минимумов порядка 10 мэВ. В электродипольной решётке молекул воды в кордиерите при температуре $T=3$ К происходит сегнетоэлектрический фазовый переход типа порядок-беспорядок. Упорядоченное состояние отвечает наличию в плоскостях (*a*,*b*) доменов с сегнетоэлектрически упорядоченными водяными диполями, ориентированных антисегнетоэлектрическим образом в направлении, перпендикулярном плоскостям (*a*,*b*).

Достоверность полученных результатов подтверждается полным согласием спектроскопических данных, независимо полученных на различных спектрометрах в различных спектральных областях и при различных температурах, их согласованностью с соотношениями Крамерса-Кронига, а также согласием с теоретическими моделями и представлениями, использованными для интерпретации экспериментальных данных. Все экспериментальные результаты были получены на современных коммерческих измерительных приборах с контролем воспроизводимости. Эффекты, проявляемые электродипольной решеткой молекул воды, были надежно идентифицированы путем сравнения с соответствующими обезвоженными образцами. Сформулированные в диссертации выводы получили квалифицированную апробацию на международных и российских конференциях, их достоверность подтверждается публикациями результатов исследований в высокорейтинговых международных научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ, университетов Штутгарта и Аугсбурга (Германия), Института физики чешской Академии наук, а также на семи российских и шестнадцати международных конференциях (список докладов, включающих пленарный и приглашенные, приведен в конце автореферата).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, входящих в базу цитирования WoS или Scopus: 4 статьи в рецензируемых журналах и 4 тезиса в сборниках международных конференций. Список публикаций по материалам диссертации приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены диссертантом лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, благодарностей, списка публикаций и докладов автора, списка сокращений, списка литературы и двух приложений. Объем работы составляет 132 страницы, включая 48 рисунков, 7 таблиц и 108 наименований процитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность исследования, научная новизна, практическая значимость, сформулированы цель, основные задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор текущего состояния в области исследования свойств решеток «точечных» электрических диполей. Первый параграф посвящен свойствам нанолокализованных молекул воды. Второй параграф обзора посвящен теме физики электродипольных решеток, имеющимся теоретическим предсказаниям свойств и фаз электродипольных решеток и существующим экспериментальным методам реализации электродипольных систем. Во третьем параграфе дается описание свойств кристаллов берилла и кордиерита, а также других систем, обеспечивающих условие нанолокализации отдельных полярных молекул.

Вторая глава посвящена описанию теоретических и экспериментальных методик, использованных в данном исследовании. В параграфе 2.1 дается обзор теории функционала электронной плотности и реализованных с её помощью подходов вычисления нормальных мод кристаллической системы, метода молекулярной динамики и метода релаксации атомарной структуры кристалла. Параграф 2.2 посвящен методу Фурье ИК спектроскопии. В параграфе 2.3 дано описание импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением. Параграф 2.4 посвящено описанию метода контактной импеданс спектроскопии. Наконец, в параграфе 2.5 описываются методы роста кристаллов и приготовления и характеристики образцов.

Третья глава посвящена широкодиапазонной спектроскопии водосодержащих кристаллов берилла. Для исследования свойств электродипольной решетки воды в кристаллической матрице берилла методами терагерцовой и инфракрасной спектроскопии были получены широкодиапазонные спектры комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости образцов берилла с молекулами обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O , DHO) воды, а также обезвоженных образцов. Совместный анализ спектров водосодержащих и обезвоженных образцов позволил

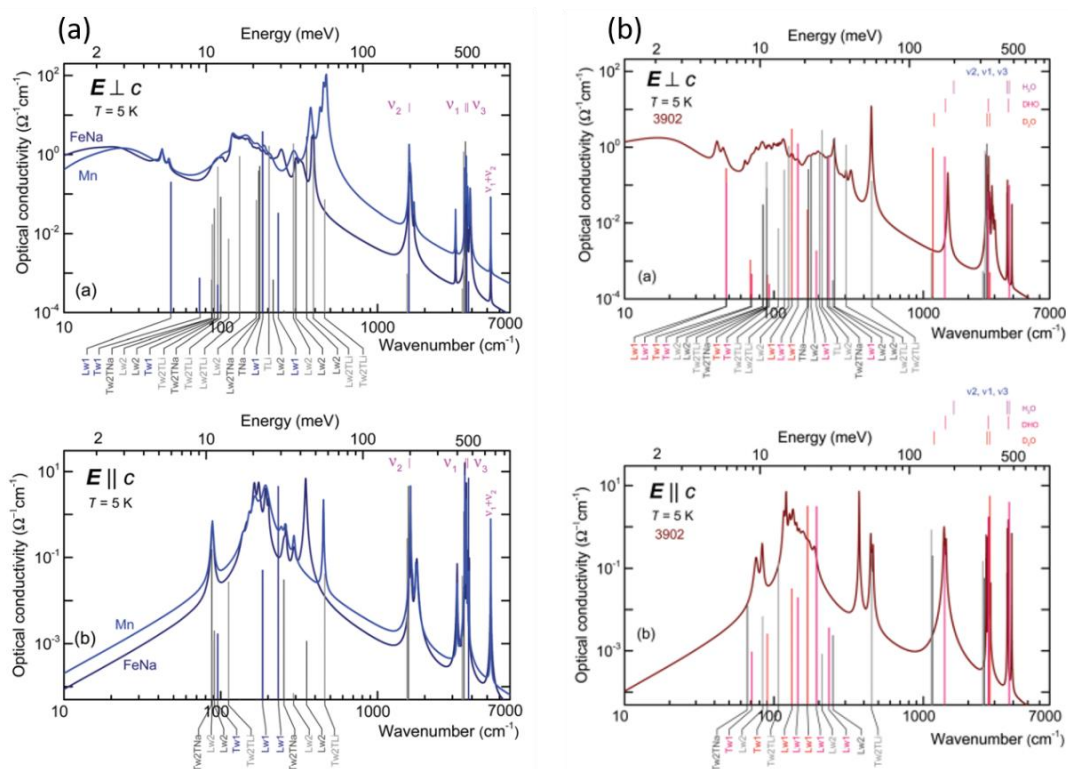


Рис. 1. Терагерцовые-инфракрасные спектры оптической проводимости (поглощения) электродипольной решетки молекул (а) легкой (H_2O) и (б) тяжелой (D_2O , DHO) воды в трех кристаллах берилла («Mn», «FeNa», «3902»), измеренные для двух поляризаций. Вертикальные линии соответствуют нормальным модам, полученным из компьютерных вычислений. В подписях нормальных мод приняты следующие обозначения: L - либрация, T – трансляция, w1 – мода воды-1, w2 – мода воды-2, Li – мода лития, Na – мода натрия [33].

получить спектры диэлектрического отклика, относящиеся исключительно к подрешетке водяных диполей.

Для анализа полученных экспериментальных спектров было проведено компьютерное моделирование методом теории функционала плотности кристалла берилла с нанолокализованными молекулами легкой и тяжелой воды. Путем минимизации энергии электронной подсистемы установлено, что молекула воды в нанопоре кристаллической решетки берилла может рассматриваться как квазисвободный ротатор в шести-ямном потенциале с энергетическими барьерами порядка 1 мэВ. Для геометрии, соответствующей основному состоянию системы, в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных мод молекулы воды и путем расчетов изменения поляризуемости определены их инфракрасные интенсивности.

Хорошее совпадение вычисленных параметров мод с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о применимости использованной вычислительной модели и установить характер колебаний, соответствующих

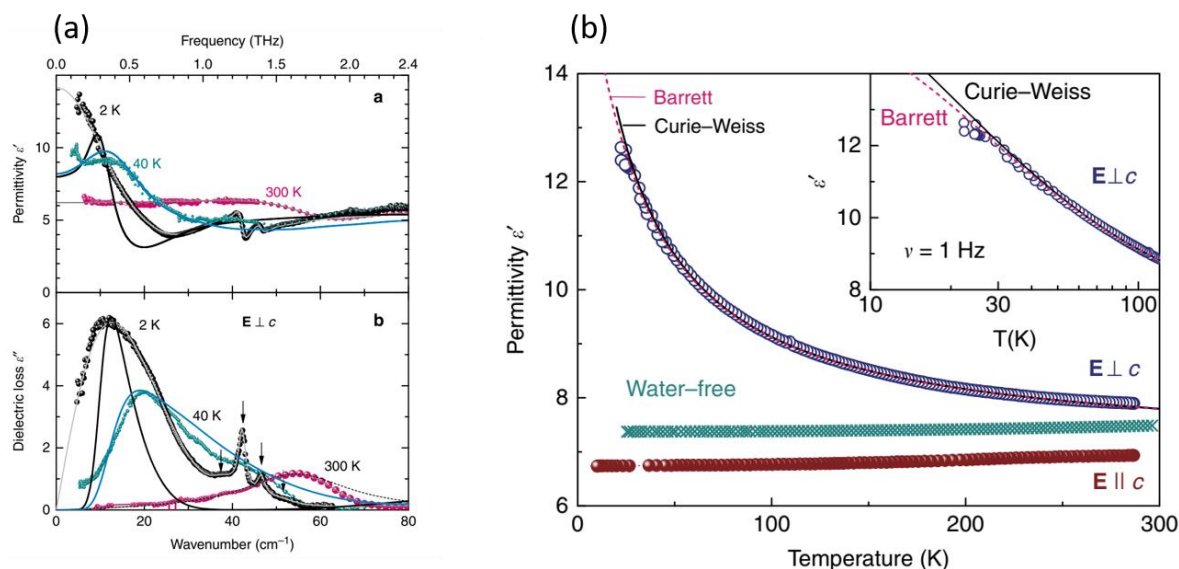


Рис. 2. Мягкая сегнетоэлектрическая мода в электродипольной решетке молекул воды в берилле. Точки — эксперимент, линии — результат теоретических расчетов. (b) Температурная зависимость радиочастотной диэлектрической проницаемости берилла с подрешеткой нано локализованных молекул воды, измеренная в двух поляризациях (синие и коричневые символы), а также обезвоженного образца (зеленые символы). Линиями показаны описания экспериментальных результатов в рамках моделей Кюри-Вейсса (1) и Барретта (2,3) [34].

экспериментально обнаруженным пикам поглощения (Рис. 1). Правильность определения типа колебаний также подтверждается совпадением величин изотопических сдвигов линий, полученных из сопоставления экспериментальных спектров поглощения водяной подрешетки различного изотопного состава, с величинами сдвигов, определенными на основе установленного типа соответствующих нормальных мод. Описанные вычисления параметров нормальных мод были проведены как с учётом фононов кристаллической матрицы берилла, так и с замороженной решеткой матрицы. Сравнительный анализ полученных данных позволил заключить, что колебания водяной подсистемы имеют слабую связь с фононами кристаллической решетки берилла и, таким образом, подтверждают слабую связь молекул воды со стенками нанопоры и практически исключают взаимодействие водяных диполей через фононы решетки кристаллической матрицы берилла.

Наряду с описанными спектральными особенностями, в терагерцовой области спектра была обнаружена низкоэнергетическая линия поглощения, которая не описывается в рамках компьютерного моделирования нормальных мод одиночных молекул.

Четвертая глава посвящена обнаруженному явлению квантового параэлектричества электродипольной решетки молекул воды в кристалле берилла. Обнаруженная в терагерцовых спектрах водосодержащих кристаллов берилла линия поглощения, не воспроизводящаяся в рамках компьютерного моделирования, при детальном исследовании показала существенную

температурную зависимость частоты и интенсивности, характерную для мягких мод сегнетоэлектриков (Рис. 2(а)). Температурная зависимость диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ данной моды совпадает с температурным поведением радиочастотной диэлектрической проницаемости кристалла и следует закону Кюри-Вейсса (1) в диапазоне температур 300 К – 30 К (Рис. 2(б)):

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + C(T - T_c)^{-1} \quad (1).$$

Здесь ϵ_{∞} – высокочастотный вклад в диэлектрическую проницаемость, C – константа Кюри, T_c – температура Кюри. На основе развитой в данной работе аналитической среднепольной модели установлено, что температурное поведение моды в упомянутом диапазоне температур хорошо описывается параэлектрическим откликом ансамбля классических ротаторов, взаимодействующих электродипольным образом. При температурах ниже 20 К – 30 К температурное поведение частоты и диэлектрического вклада мягкой моды демонстрируют насыщение без каких-либо особенностей, связанных с фазовым переходом, т.е. поведение, описываемое зависимостями Барретта (2) и (3) и характерное для квантовых параэлектриков (Рис. 3(а)).

$$\nu_0^2 = B \left[\frac{T_1}{2} \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c \right] \quad (2),$$

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{C}{\frac{T_1}{2} \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c} \quad (3).$$

Здесь к параметрам зависимости Кюри-Вейсса добавляется новый параметр T_1 , отвечающий характерной энергии температурно-независимых разупорядочивающих факторов.

Данное поведение электродипольной решетки, не проявляющей фазового перехода, дополнительно подтверждается отсутствием особенностей в температурной зависимости теплоемкости, измеренной в настоящей работе, и было предсказано в ряде теоретических работ [17, 18]. На основании существующих теоретических предсказаний в настоящей работе был сделан вывод о том, что отсутствие фазового перехода в подсистеме молекул воды в берилле связано с их существенно квантовым поведением при низких температурах, обнаруженном также в нейтронных экспериментах [35, 36]. Конечность энергии квантового ротатора молекулы воды в основном состоянии приводит к наличию квантовых флуктуаций, разупорядочивающих водяную дипольную подсистему. Соответственно может быть определено критическое значение энергии дипольного взаимодействия D_{crit} (Рис. 3(б)), когда это взаимодействие D становится сравнимым с энергией квантовых флуктуаций, равной энергии основного уровня квантования ротатора молекулы воды:

$$D_{crit} = \frac{\hbar^2}{I} \quad (4).$$

Здесь \hbar – постоянная Планка, I – момент инерции ротатора молекулы воды.

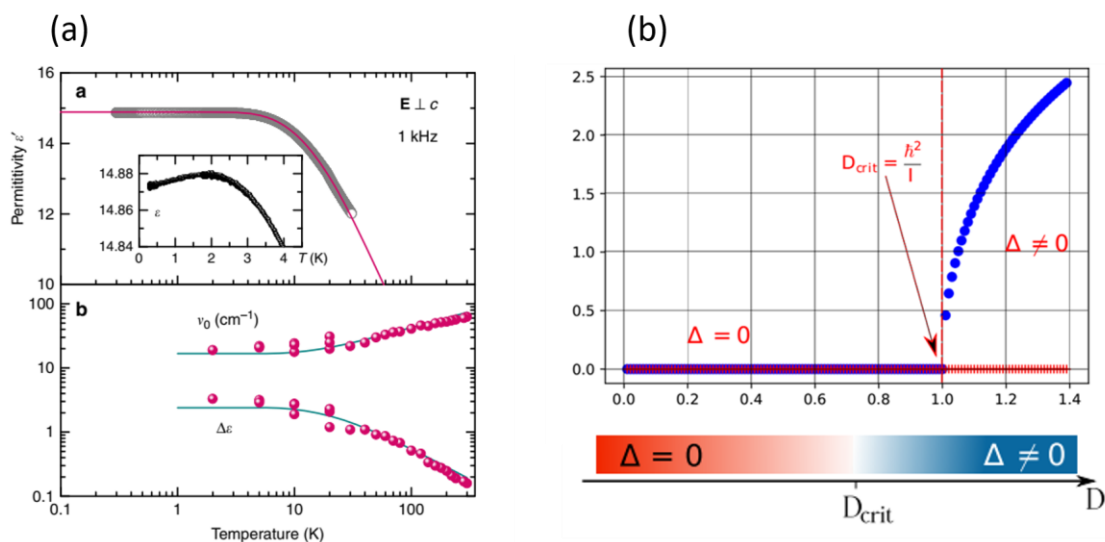


Рис. 3. (а) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (вверху), частоты и диэлектрического вклада мягкой моды (внизу), отвечающей отклику молекул воды в кристалле берилла [34]. (б) Теоретическая фазовая диаграмма электродипольной решетки молекул воды в кристалле берилла из работы [18]. В зависимости от отношения силы дипольного взаимодействия D к критическому параметру $D_{crit} = \frac{\hbar^2}{I}$ электродипольная решетка находится в разупорядоченной или упорядоченной сегнетоэлектрической фазе с нулевым или отличным от нуля параметром порядка Δ , соответственно.

В случае исследованной электродипольной решетки в кристалле берилла, большая, по сравнению с дипольным взаимодействием, энергия квантовых флуктуаций препятствует переходу водяной подсистемы в упорядоченное состояние и, следовательно, электродипольная решетка молекул воды в матрице берилла относится к классу квантовых параэлектриков.

В пятой главе приводится исследование влияния симметрии кристаллической матрицы на свойства электродипольной решетки на примере водосодержащего кристалла кордиерита. Кристалл кордиерита имеет схожую с бериллом систему нанопор, но отличную от гексагонального берилла орторомбическую симметрию. Орторомбическая симметрия кристаллической матрицы кордиерита приводит к незначительной деформации за счет химического давления треугольной решётки молекул воды и к появлению выделенного направления ориентации дипольного момента молекул воды в нанопоре, коллинеарного оси b кристалла. С помощью компьютерного моделирования методом теории функционала плотности был исследован потенциал, испытываемый молекулой воды в нанопоре, а также характер дипольного взаимодействия соседних молекул воды. Было выяснено, что соседние молекулы воды имеют характерную энергию дипольного взаимодействия порядка 22 мэВ и порядка 1.5 мэВ, соответственно, в направлениях вдоль каналов и вдоль плоскостей, перпендикулярных каналам.

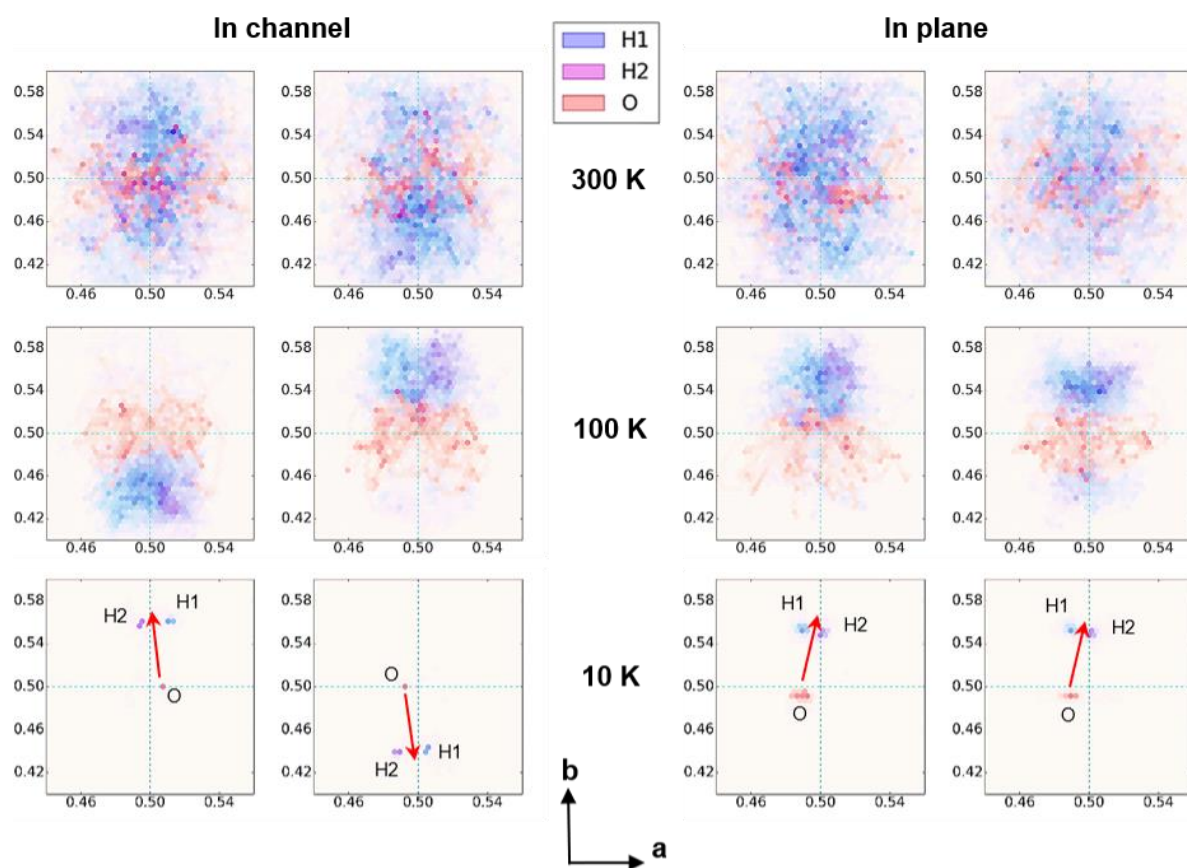


Рис. 4. Гистограммы распределения положений протонов и кислорода двух соседних молекул воды, расположенных вдоль канала и в плоскости, перпендикулярной каналу. Данные получены из молекулярной динамики при различных температурах [37].

При этом дипольная связь в этих двух случаях имеет различные знаки: энергетический минимум достигается при со-направленной ориентации диполей в плоскостях и противоположно направленной ориентации диполей в направлении вдоль каналов (перпендикулярно плоскостям). Метод молекулярной динамики, предоставляющий возможность получить временную эволюцию атомарной системы при различных заданных термостатом температурах, позволил определить характер упорядочения соседних молекул воды. Будучи полностью разупорядоченными при 300 К, молекулы испытывают антисегнетоэлектрические корреляции вдоль каналов при 100 К и сегнетоэлектрические корреляции при 10 К (Рис. 4). С целью перейти от рассмотрения корреляций соседних полярных молекул воды к анализу поведения ансамбля молекулярных диполей была выполнена симуляция Монте Карло соответствующей системы диполей. Классическая симуляция Монте Карло методом алгоритма Метополиса для 3072 диполей, расположенных в трехмерной решетке кордиерита с $16 \times 16 \times 16$ позициями, предсказывает возникновение при температуре около 3 К упорядоченного основного состояния с сегнетоэлектрическими доменами в плоскостях (a,b), чередующимися антисегнетоэлектрическим образом вдоль оси c (Рис. 5), в полном соответствии с результатами, полученными с применением метода молекулярной динамики для двух и четырех соседних молекул.

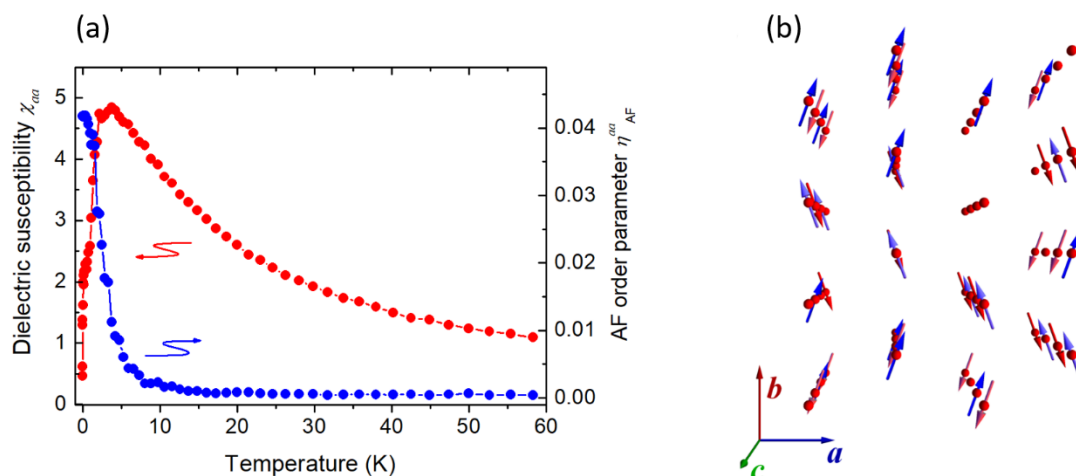


Рис. 5. Симуляция Монте Карло электродипольной решетки молекул воды в кристалле кордиерита. (a) Температурные зависимости диэлектрической восприимчивости и параметра порядка водяной подсистемы. (b) Конфигурация водяных диполей в основном состоянии [37].

Полученные при компьютерном моделировании предсказания возникновения упорядоченной фазы электродипольной решетки молекул воды в кристалле кордиерита были подтверждены в настоящей работе тремя независимыми экспериментальными результатами. Методом радиочастотной спектроскопии были получены диэлектрические спектры, демонстрирующие наличие релаксационной моды поглощения, температурная эволюция которой демонстрирует наличие фазового перехода при температуре вблизи 3 К (Рис. 6(a, b)). Наличие фазового перехода при данной температуре также подтверждается присутствием аномалии в температурной зависимости изобарической теплоемкости (Рис. 6(b)) и пиком в температурной зависимости пиротока (Рис. 6(c)). При этом рассчитанная из пиротока поляризация оказалась на два порядка меньшей полной поляризации от всех диполей воды, что подтверждает двойственный сегнетоэлектрический и антисегнетоэлектрический характер основного состояния. Таким образом, на основе анализа экспериментальных данных и результатов, полученных методом компьютерного моделирования с применением теории функционала плотности и методом Монте Карло, сделан вывод о наличии фазового перехода при температуре около 3 К в упорядоченную фазу с сосуществованием сегнетоэлектрических доменов, упорядоченных антисегнетоэлектрическим образом вдоль кристаллографической оси c .

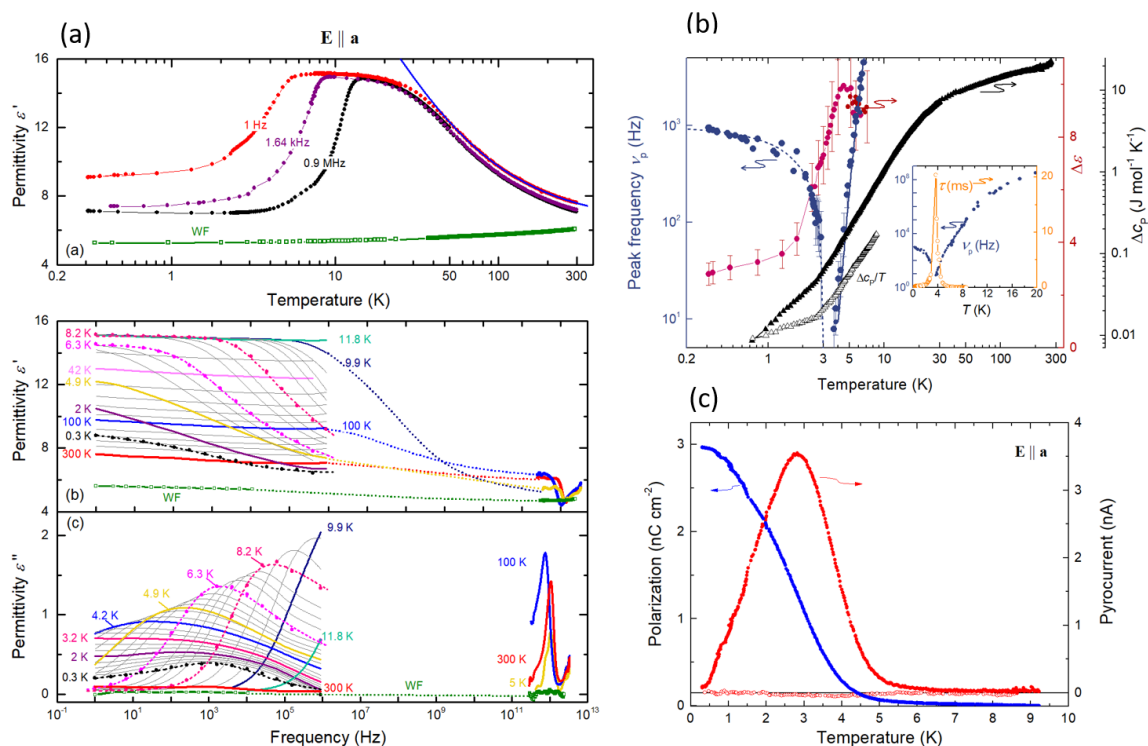


Рис. 6. (a) Диэлектрические спектры в радиочастотной и терагерцовой областях при различных температурах. (b) Температурные зависимости частоты релаксации, времени релаксации и диэлектрического вклада релаксационной моды и теплоемкости водяной подсистемы кристалла кордиерита. (c) Зависимость пиротока и посчитанной из него поляризации от температуры [37].

В Заключение сформулированы основные результаты работы:

1. Методами радиочастотной, микроволновой, терагерцовой и инфракрасной спектроскопии в диапазоне частот 1 Гц - 210 ТГц при температурах 0.3 К – 300 К выполнены измерения спектров комплексных диэлектрической проницаемости и динамической проводимости искусственных монокристаллов берилла и природных монокристаллов кордиерита с электродипольными решетками нанолокализованных полярных молекул воды. Для выявления особенностей, характерных для фазовых переходов, измерены температурные зависимости изобарической теплоемкости кристаллов. Кристаллы охарактеризованы с помощью методов химического анализа, мокрой химии, гравиметрии и инфракрасной микроскопии с целью определения концентрации и распределения по кристаллу молекул воды и примесных ионов. Для выявления эффектов, обусловленных подсистемой молекул воды, выполнены измерения обезвоженных кристаллов. Для интерпретации экспериментальных результатов выполнено компьютерное моделирование кристаллов с нанолокализованными молекулами воды с помощью подхода теории функционала плотности и метода Монте Карло.

2. Методом теории функционала плотности выполнено компьютерное моделирование кристалла берилла с нанолокализованными молекулами легкой (H_2O) и тяжелой (D_2O , DHO) воды. Установлено, что молекула воды в нанопоре кристаллической решетки берилла может быть описана моделью квазисвободного ротатора, находящегося в шести-ямном потенциале с энергетическими барьерами порядка 1 мэВ. Установлено, что обнаруженные в терагерцовых и инфракрасных спектрах водяные линии поглощения имеют либрационную, трансляционную либо смешанную либрационно-трансляционную природу и демонстрируют частотные изотопические сдвиги.
3. В терагерцовых спектрах водосодержащих кристаллов берилла обнаружена температурно-неустойчивая линия поглощения и показано, что её природа связана исключительно с откликом молекул воды. В рамках приближения среднего поля разработана модель, на основе которой показано, что температурное поведение моды описывается моделью ансамбля взаимодействующих классических ангармонических ротаторов. Установлено, что температурное поведение частоты и диэлектрического вклада линии описываются зависимостями Барретта и что низкотемпературное (ниже 10 К - 20 К) состояние водяной подсистемы отвечает состоянию квантового параэлектрика. Сделано предположение, впоследствии подтвержденное нейтронными экспериментами независимых исследователей, что подавление фазового перехода в упорядоченную фазу связано с туннелированием протонов молекул воды в локализуящем шести-ямном потенциале гексагональной кристаллической решетки берилла.
4. Методом теории функционала плотности выполнено компьютерное моделирование кристалла кордиерита с нанолокализованными молекулами легкой воды. Установлено, что в отличие от гексагонального берилла, локализуящий молекулу воды потенциал в орторомбическом кордиерите анизотропен и имеет два минимума глубиной около 10 мэВ, что ведёт к наличию выделенного направления ориентации молекулярных дипольных моментов молекул воды вдоль кристаллографической оси b .
5. В радиочастотных спектрах кристалла кордиерита в поляризации $E \parallel a$ обнаружено возбуждение релаксационного типа, температурное поведение частоты и диэлектрического вклада которого, вместе с данными по температурной зависимости теплоёмкости, свидетельствуют о наличии в подсистеме нанолокализованных молекул воды сегнетоэлектрического фазового перехода типа порядок-беспорядок. На основе компьютерного моделирования показано, что в низкотемпературной фазе в плоскостях (a,b) возникают домены сегнетоэлектрически ориентированных водяных диполей, упорядоченных антисегнетоэлектрическим образом в направлении, перпендикулярном плоскостям (a,b) .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, V.G. Thomas, **M.A. Belyanchikov**, C. Kadlec, F. Kadlec, M. Savinov, T. Ostapchuk, J. Petzelt, J. Prokleška, P.V. Thomas, E.V. Pestrjakov, D.A. Fursenko, G.S. Shakurov, A.S. Prokhorov, V.S. Gorelik, L.S. Kadyrov, V.V. Uskov, R. Kremer, M. Dressel. Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl // *Nature Communications* **7**, 12842 (2016).
2. **M.A. Belyanchikov**, E.S. Zhukova, S. Tretiak, A. Zhugayevych, M. Dressel, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, V.G. Thomas, and B.P. Gorshunov. Vibrational states of nano-confined water molecules in beryl investigated by first principles calculations and optical experiments // *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 30740 (2017).
3. **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, Z.V. Bedran, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, J. Petzelt, E.S. Zhukova, V.G. Thomas, A. Dudka, A. Zhugayevych, A.S. Prokhorov, V.B. Anzin, R.K. Kremer, J.K.H. Fischer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Dielectric ordering of water molecules arranged in a dipolar lattice // *Nature Communications* **11**, 3927 (2020).
4. A.P. Dudka, **M.A. Belyanchikov**, V.G. Thomas, Z.V. Bedran, B.P. Gorshunov. Localization of Small Impurities of Water and Carbon Dioxide in Channels of the Structure of Natural Cordierite // *J. Synch. Investig.* **14**, 718–721 (2020).
5. E.S. Zhukova, **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, V.G. Thomas, L.S. Kadyrov, E.A. Simchuk, Z.V. Bedran, V.I. Torgashev, A. Dudka, M. Dressel, B.P. Gorshunov. H₂O molecules hosted by a crystalline matrix – New State of Water? // *EPJ Web of Conferences* **195**, 06018 (2018).
6. **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, Z.V. Bedran, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, S.S. Zhukov, L.S. Kadyrov, V. Thomas, A. Dudka, A. Zhugayevych, V.B. Anzin, R.K. Kremer, J.K.H. Fischer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Broad-band spectroscopy of nanoconfined water molecules // *The 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. IFMBE Proceedings* **77**, 7-11 (2020).
7. **M. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, Z. Bedran, V. Thomas, V. Torgashev, A. Prokhorov, A. Loidl, P. Lunkenheimer, E. Zhukova, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Hertz-to-terahertz dielectric response of nanoconfined water molecules // *2019 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. Proceedings* 1-3 (2019).
8. E.S. Zhukova, **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, J. Prokleška, S. Kamba, Z.V. Bedran, V.G. Thomas, V.I. Torgashev, E. Uykur, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Quantum critical behavior of nanoconfined water molecules // *2019*

ДОКЛАДЫ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ

1. **M. Belyanchikov**, S. Tretiak, E. Zhukova, V. Thomas, D. Fursenko, P. Thomas, M. Savinov, C. Kadlec, F. Kadlec, J. Petzelt, M. Dressel, B. Gorshunov. Single-particle and collective states of water molecules in the matrix of beryl crystal lattice: experiment and theory. *XXII Polish-Czech Seminar Structural and Ferroelectric Phase Transitions*. May 16-20, 2016, Hucisko, Poland.
2. B. Gorshunov, V. Torgashev, E. Zhukova, **M. Belyanchikov**, V. Thomas, M. Savinov, C. Kadlec, F. Kadlec, A. Prokhorov, L. Kadyrov, J. Petzelt, T. Ostapchuk, D. Fursenko, P. Thomas, G. Shakurov, M. Dressel. Terahertz spectroscopy of incipient ferroelectric state of nanoconfined water molecules. *9th International Conference on Broad-band Dielectric Spectroscopy and its applications*. September 11-16, 2016, Pisa, Italy.
3. **М.А. Белянчиков**, С. Третьяк, Б.П. Горшунов. Моделирование коллективных и одночастичных возбуждений молекул воды в кристалле берилла. *59-я научная конференция МФТИ*. МФТИ, Долгопрудный Московской области. 21 - 26 ноября 2016 г.
4. З.В. Бедрань, **М.А. Белянчиков**, Е.С. Жукова, В.Г. Томас, Е. Симчук, Б.П. Горшунов. Поиск «Водяного сегнетоэлектричества» в водосодержащих кристаллах кордиерита. *59-я научная конференция МФТИ*. МФТИ, Долгопрудный Московской области. 21 - 26 ноября 2016 г.
5. **M.A. Belyanchikov**, S. Tretiak, B.P. Gorshunov, E.S. Zhukova. Single-particle and collective states of water molecules in the matrix of beryl crystal lattice. *III Международная конференция Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2017*. 24-27 января 2017 года, Москва, НИЯУ МИФИ.
6. B. Gorshunov, E. Zhukova, **M. Belyanchikov**, V. Thomas, P. Tomas, M. Savinov, C. Kadlec, and M. Dressel. Incipient Ferroelectricity of Nano-Confined Water Molecules. *DPG-Frühjahrstagung*. Dresden, 19. - 24. März 2017.
7. B. P. Gorshunov, V. I. Torgashev, E. S. Zhukova, V. G. Thomas, G. S. Shakurov, **M. A. Belyanchikov**, M. Savinov, C. Kadlec, F. Kadlec, J. Petzelt, T. Ostapchuk, D. A. Forsenko, V. S. Gorelik, M. Dressel. Потенциальное сегнетоэлектричество нанолокализованных молекул воды. *XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI)*. 25 –30 июня 2017 года, Казань.
8. **M. Belyanchikov**, E. Zhukova, S. Tretiak, A. Zhugayevych, M. Dressel, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, V. Thomas and B. Gorshunov. Single-particle and collective states of water molecules in the matrix of beryl crystal lattice. 652.

Wilhelm und Else Heraeus-Seminar on "ab initio electronic structure theory for solids in the 21st century". October 30. - November 3, 2017, Physikzentrum Bad Honnef., Germany.

9. B. Gorshunov, E. Zhukova, **M. Belyanchikov**, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, C. Kadlec, F. Kadlec, J. Prokleška, G.S. Shakurov, V.V. Uskov, A. Prokhorov, L. Kadyrov, J. Petzelt, T. Ostapchuk, D. Fursenko, P. Thomas, and M. Dressel. Quantum behavior of confined water molecules. *8th THz-Bio International Workshop ENEA-Frascati – Aula Bruno Brunelli*. Era Research Center, Frascati, Italy. October 4-6, 2017.
10. З.В. Бедрань, Е.С. Жукова, **М.А. Белянчиков**, В.Г. Томас, Б.П. Горшунов. Природа мягких мод в терагерцовых спектрах водосодержащих кристаллов кордиерита. *XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18)*. 16-23 ноября 2017 г. Екатеринбург. Россия.
11. Н.С. Кузнецов, П.Ю. Плечов, Е.А. Сажина, Е.С. Жукова, Л.Н. Алябьева, **М.А. Белянчиков**, З.В. Бедрань, М. Dressel, Б.П. Горшунов. Терагерцовая-инфракрасная спектроскопия водосодержащих кристаллов бикитаита. *60-я научная конференция МФТИ*. МФТИ, Долгопрудный Московской области. 20 - 25 ноября 2017 г.
12. З.В. Бедрань, **М.А. Белянчиков**, Е.С. Жукова, В.Г. Томас, Е. Симчук, Б.П. Горшунов. Терагерцовая-инфракрасная спектроскопия энергетических состояний подсистемы молекул H₂O в кристаллах кордиерита. *60-я научная конференция МФТИ*. МФТИ, Долгопрудный Московской области. 20 - 25 ноября 2017 г.
13. B. Gorshunov, **M. Belyanchikov**, M. Savinov, Z. Bedran, P. Bednyakov, E. Zhukova, J. Prokleška, V. Thomas, V. Torgashev, A. Dudka, N.S. Kuznetsov, L.S. Kadyrov, A. Zhugayevych, M. Dressel. Nano-confined water: from incipient ferroelectricity to ferroelectric relaxor behavior. *The 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications*, Brussels (Belgium). Sunday 26/08 - Friday 31/08 2018. **Invited**.
14. E.S. Zhukova, **M.A. Belyanchikov**, Z.V. Bedran, P.Y. Plechov, V.I. Torgashev, V.G. Thomas, M. Savinov, N.S. Kuznetsov, E.A. Sazhina, A. Dudka, A. Zhugayevych, S. Tretiak, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, M. Dressel, B. Gorshunov. H₂O molecular network hosted by crystal lattice of a dielectric: new state of water? *13th International conference on low-energy electrodynamics of solids (LEES 2018)*. International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids. June 24 – 29, 2018. Portonovo (ANCONA), Marche – Italy. **Invited**.
15. E.S. Zhukova, V. Thomas, **M. Belyanchikov**, L. Kadyrov, E. Simchuk, Z. Bedran, V. Torgashev, M. Savinov, P. Bednyakov, A. Dudka, M. Dressel, B. Gorshunov. H₂O molecules hosted by a crystalline matrix – new state of water? *The 3-rd International Conference "Terahertz and Microwave Radiation:*

- Generation, Detection and Applications” (TERA-2018). Nizhny Novgorod, Russia, 22-25 October, 2018. Invited.*
16. B. Gorshunov, **M. Belyanchikov**, Z. Bedran, E. Zhukova, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, P. Bednyakov, A. Dudka, A. Zhugayevych, S. Tretiak, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, M. Dressel. Ferroelectricity in channel-like structures loaded with water molecules. *14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity And Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions*. St. Petersburg, Russia. May 14–18, 2018.
 17. Z. Bedran, **M. Belyanchikov**, E. Zhukova, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, P. Bednyakov, A. Dudka, A. Zhugayevych, S. Tretiak, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, M. Dressel, B. Gorshunov. Ferroelectric ordering of water molecules hosted by crystal lattice of cordierite and beryl. *14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity And Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions*. St. Petersburg, Russia. May 14–18, 2018.
 18. Z. Bedran, **M. Belyanchikov**, E. Zhukova, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, P. Bednyakov, J. Prokleska, A. Dudka, A. Zhugayevych, M. Dressel, B. Gorshunov. Single-particle and collective excitations of nano-confined water molecules hosted by crystal lattice of cordierite. *XXIII Czech-Polish seminar Structural and ferroelectric phase transitions*. Kouty, Czech Republic. May 21 – 25, 2018.
 19. **M.A. Belyanchikov**, Z. Bedran, E. Zhukova, V.G. Thomas, V.I. Torgashev, M. Savinov, A. Dudka, A. Zhugayevych, S. Tretiak, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, M. Dressel and B. Gorshunov. Ferroelectricity of Nanoconfined Water Molecules. *2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference*. Hiroshima, Japan. May 27-June 1, 2018.
 20. **M. Belyanchikov**, Z. Bedran, E. Zhukova, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, P. Bednyakov, A. Dudka, A. Zhugayevych, M. Dressel, B. Gorshunov. Ferroelectricity of nanoconfined water molecules. Novel type of ferroelectric relaxors. *Water X International workshop*. June 3-8, 2018. La Maddalena, Sardinia (Italy).
 21. **M. Belyanchikov**, Z. Bedran, E. Zhukova, V. Torgashev, V. Thomas, M. Savinov, P. Bednyakov, A. Dudka, A. Zhugayevych, S. Tretiak, F. Uhlig, J. Smiatek, M. Fyta, M. Dressel, B. Gorshunov. Relaxor behavior and ferroelectricity of nanoconfined water molecules. Experiment and modeling. *Water X International workshop*. June 3-8, 2018. La Maddalena, Sardinia (Italy).
 22. **М.А. Белянчиков**, М. Савинов, В.Г. Томас, Е.С. Жукова, В.И. Торгашев, А.С. Прохоров, З. Бедрань, П. Бедняков, Я. Проклешка, А. Дудка, Л.С. Кадыров, М. Дрессель, Б.П. Горшунов. Вода в условиях нано-конфайнмента: потенциальное сегнетоэлектричество и релаксорный диэлектрический отклик. *61-я Всероссийская научная конференция МФТИ*,

Долгопрудный Московской области. 19-25 ноября 2018, г. Долгопрудный, Россия.

23. Л.С. Кадыров, **М.А. Белянчиков**, З.В. Бедрань, М. Савинов, В.Г. Томас, Н.С. Кузнецов, М. Дрессель, Б. Горшунов. Критические явления в ансамбле нанолокализованных молекул воды. *61-я Всероссийская научная конференция МФТИ*, Долгопрудный Московской области. 19-25 ноября 2018, г. Долгопрудный, Россия.
24. Н.С. Кузнецов, **М.А. Белянчиков**, З.В. Бедрань, М. Савинов, В.Г. Томас, Л.С. Кадыров, М. Дрессель, Б. Горшунов. Терагерцовая-инфракрасная спектроскопия кристаллов берилла с тяжелой водой. *61-я Всероссийская научная конференция МФТИ*, Долгопрудный Московской области. 19-25 ноября 2018, г. Долгопрудный, Россия.
25. **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, Z.V. Bedran, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, S.S. Zhukov, L.S. Kadyrov, V. Thomas, A. Dudka, A. Zhugayevych, V.B. Anzin, R.K. Kremer, J.K.H. Fischer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Terahertz response of water molecules in conditions of nanoconfinement. *International Congress on Graphene, 2D Materials and Applications*. 30th September – 4th October 2019, Sochi Olympic Park, Sochi, Russia. Keynote.
26. B. Gorshunov, **M. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, Z. Bedran, V. Thomas, V. Torgashev, V. Anzin, A. Loidl, P. Lunkenheimer, E. Zhukova, E. Uykur, M. Dressel. Hertz-to-terahertz dielectric response of nanoconfined water molecules. *XXXVII International Symposium on Dynamical Properties of Solids (DyProSo2019)*. University of Ferrara, Italy, 8-12 September 2019. **Invited**.
27. **M. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, Z. Bedran, V. Thomas, V. Torgashev, A. Prokhorov, A. Loidl, P. Lunkenheimer, E. Zhukova, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Hertz-to-terahertz dielectric response of nanoconfined water molecules. *44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. Paris, France, 1-6 September 2019. Keynote.
28. E.S. Zhukova, **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, J. Prokleška, S. Kamba, Z.V. Bedran, V.G. Thomas, V.I. Torgashev, E. Uykur, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Quantum critical behavior of nanoconfined water molecules. *44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. Paris, France 1-6 September 2019.
29. **M.A. Belyanchikov**, M. Savinov, Z.V. Bedran, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, S.S. Zhukov, L.S. Kadyrov, V. Thomas, A. Dudka, A. Zhugayevych, V.B. Anzin, R.K. Kremer, J.K.H. Fischer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Broad-band spectroscopy of nanoconfined water molecules. *The 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. September 18-21, 2019, Chisinau, Republic of Moldova.

30. **M. Belyanchikov**, M. Savinov, P. Bednyakov, Z. Bedran, V. Thomas, V. Torgashev, V.B. Anzin, A. Loidl, P. Lunkenheimer, E. Zhukova, E. Uykur, M. Dressel, B. Gorshunov. Terahertz dynamics of a network of nanoconfined electric dipoles. *8th Russia-Japan-USA-Europe Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUSE)*, July 08–11, 2019, Nizhny Novgorod, Russia.
31. П.А. Абрамов, **М.А. Белянчиков**, В.Г. Томас, Л.С. Кадыров, М. Дрессель, Б. Горшунов. Роль ионной координации в динамическом отклике электродипольной решетки молекул воды. *62-я Всероссийская научная конференция МФТИ*, Долгопрудный Московской области. 18-23 ноября 2019, г. Долгопрудный, Россия.
32. Л.С. Кадыров, З.В. Бедрань, М. Савинов, **М.А. Белянчиков**, В.Г. Томас, Е.С. Жукова, М. Дрессель, Б. Горшунов. Фазовый переход в электродипольной решетке воды в кристалле кордиерита. *62-я Всероссийская научная конференция МФТИ*, Долгопрудный Московской области. 18-23 ноября 2019, г. Долгопрудный, Россия.
33. А.П. Дудка, М.А. **Белянчиков**, В.Г. Томас и Б.П. Горшунов. Обнаружение малых примесей воды и углекислоты в каналах природного кордиерита. Двенадцатое ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред». Черногловка. 29-30 октября 2019г.
34. А.П. Дудка, З.В. Бедрань, М.А. **Белянчиков** и Б.П. Горшунов. Прецизионное уточнение атомной структуры минерала натролита с локализацией свободной воды. Двенадцатое ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред». Черногловка. 29-30 октября 2019г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Coleman P. Quantum criticality / Coleman P., Schofield A.J. // *Nature* – 2005. – Т. 433 – № 7023 – С.226–229.
2. Вонсовский С.В. Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский – Москва: Наука, 1971. – 1032с.
3. Kittel C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel – New York: Wiley & Sons, 2004. Вып. 8th editio – 704с.
4. Pokazan'ev V.G. Dipole magnetic ordering in nuclear spin-spin systems / Pokazan'ev V.G., Skrotskiĭ G. V, Yakub L.I. // *Soviet Physics Uspekhi* – 1975. – Т. 18 – № 7 – С.533–547.
5. Oja A.S. Nuclear magnetic ordering in simple metals at positive and negative nanokelvin temperatures / Oja A.S., Lounasmaa O. V // *Rev. Mod. Phys.* – 1997. – Т. 69 – № 1 – С.1–136.
6. Hassan N. Evidence for a quantum dipole liquid state in an organic quasi two-dimensional material / Hassan N., Cunningham S., Mourigal M., Zhilyaeva E.I., Torunova S.A., Lyubovskaya R.N., Schlueter J.A., Drichko N. // *Science* – 2018. – Т. 360 – № 6393 – С.1101–1104.
7. Yao N.Y. A quantum dipolar spin liquid / Yao N.Y., Zaletel M.P., Stamper-Kurn D.M., Vishwanath A. // *Nature Physics* – 2018. – Т. 14 – № 4 – С.405–410.
8. Yi S. Novel Quantum Phases of Dipolar Bose Gases in Optical Lattices / Yi S., Li T., Sun C.P. // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Т. 98 – № 26 – С.260405.
9. Tanzi L. Observation of a Dipolar Quantum Gas with Metastable Supersolid Properties / Tanzi L., Lucioni E., Famà F., Catani J., Fioretti A., Gabbanini C., Bisset R.N., Santos L., Modugno G. // *Physical Review Letters* – 2019. – Т. 122 – № 13 – С.1–6.
10. Micheli A. A toolbox for lattice-spin models with polar molecules / Micheli A., Brennen G.K., Zoller P. // *Nature Physics* – 2006. – Т. 2 – № 5 – С.341–347.
11. Caridad J.M. A Graphene-Edge Ferroelectric Molecular Switch / Caridad J.M., Calogero G., Pedrinazzi P., Santos J.E., Impellizzeri A., Gunst T., Booth T.J., Sordan R., Bøggild P., Brandbyge M. // *Nano Letters* – 2018. – Т. 18 – № 8 – С.4675–4683.
12. Shim J. Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates / Shim J., Lui C.H., Ko T.Y., Yu Y.-J., Kim P., Heinz T.F., Ryu S. // *Nano Letters* – 2012. – Т. 12 – № 2 – С.648–654.
13. Lee D. Two-Dimensional Water Diffusion at a Graphene–Silica Interface / Lee D., Ahn G., Ryu S. // *Journal of the American Chemical Society* – 2014. – Т. 136 – № 18 – С.6634–6642.
14. Severin N. Reversible Dewetting of a Molecularly Thin Fluid Water Film in a Soft Graphene–Mica Slit Pore / Severin N., Lange P., Sokolov I.M., Rabe J.P. // *Nano Letters* – 2012. – Т. 12 – № 2 – С.774–779.
15. Olson E.J. Capacitive Sensing of Intercalated H₂O Molecules Using Graphene / Olson E.J., Ma R., Sun T., Ebrish M.A., Haratipour N., Min K., Aluru N.R., Koester S.J. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2015. – Т. 7 – № 46 – С.25804–25812.

16. Wang Y. Water Intercalation for Seamless, Electrically Insulating, and Thermally Transparent Interfaces / Wang Y., Xu Z. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2016. – T. 8 – № 3 – C.1970–1976.
17. Abolins B.P. Quantum phases of dipolar rotors on two-dimensional lattices / Abolins B.P., Zillich R.E., Whaley K.B. // *The Journal of Chemical Physics* – 2018. – T. 148 – № 10 – C.102338.
18. Jibuti L. Quantum Phases of Water Molecules in Nano-cavities / Jibuti L. – 2018.
19. Bloch I. Chapter 5 - Ultracold Atoms and Molecules in Optical Lattices / под ред. K. Levin, A.L. Fetter, D.M.B.T.-C.C. of C.M.S. Stamper-Kurn. Elsevier, 2012. – 121–156c.
20. Deiglmayr J. Formation of Ultracold Polar Molecules in the Rovibrational Ground State / Deiglmayr J., Grochola A., Repp M., Mörtlbauer K., Glück C., Lange J., Dulieu O., Wester R., Weidemüller M. // *Physical Review Letters* – 2008. – T. 101 – № 13 – C.133004.
21. Ni K.-K. Dipolar collisions of polar molecules in the quantum regime / Ni K.-K., Ospelkaus S., Wang D., Quémener G., Neyenhuis B., Miranda M.H.G. de, Bohn J.L., Ye J., Jin D.S. // *Nature* – 2010. – T. 464 – № 7293 – C.1324–1328.
22. Sansom M.S.P. Water at the nanoscale / Sansom M.S.P., Biggin P.C. // *Nature* – 2001. – T. 414 – № 6860 – C.157–159.
23. Ebbinghaus S. Protein Sequence- and pH-Dependent Hydration Probed by Terahertz Spectroscopy / Ebbinghaus S., Kim S.J., Heyden M., Yu X., Gruebele M., Leitner D.M., Havenith M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 8 – C.2374–2375.
24. Kim S.J. Real-Time Detection of Protein–Water Dynamics upon Protein Folding by Terahertz Absorption Spectroscopy / Kim S.J., Born B., Havenith M., Gruebele M. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2008. – T. 47 – № 34 – C.6486–6489.
25. Born B. The terahertz dance of water with the proteins: the effect of protein flexibility on the dynamical hydration shell of ubiquitin / Born B., Kim S.J., Ebbinghaus S., Gruebele M., Havenith M. // *Faraday Discussions* – 2009. – T. 141 – № 0 – C.161–173.
26. Fukazawa H. Existence of Ferroelectric Ice in the Universe / Fukazawa H., Hoshikawa A., Ishii Y., Chakoumakos B.C., Fernandez-Baca J.A. // *The Astrophysical Journal* – 2006. – T. 652 – № 1 – C.L57–L60.
27. Kolesov B. Vibrational states of H₂O in beryl: physical aspects / Kolesov B. // *Physics and Chemistry of Minerals* – 2008. – T. 35 – № 5 – C.271–278.
28. Ventura G. Della FTIR imaging in diffusion studies: CO₂ and H₂O in a synthetic sector-zoned beryl / Ventura G. Della, Radica F., Bellatreccia F., Cavallo A., Cinque G., Behrens H. // *Frontiers in Earth Science* – 2015. – T. 3 – C.33.
29. Aines R.D. The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl / Aines R.D., Rossman G.R. // *American Mineralogist* – 1984. – T. 69 – № 3–4 – C.319–327.
30. Dachs E. Low-temperature heat capacity of synthetic Fe- and Mg-cordierite: thermodynamic properties and phase relations in the system FeO-Al₂O₃-SiO₂-(H₂O) / Dachs E., Geiger C.A. // *European Journal of Mineralogy* – 2008. – T. 20 – № 1 –

C.47–62.

31. Paukov I.E. Heat capacity of synthetic hydrous Mg-cordierite at low temperatures: Thermodynamic properties and the behavior of the H₂O molecule in selected hydrous micro and nanoporous silicates / Paukov I.E., Kovalevskaya Y.A., Rahmoun N.-S., Geiger C.A. // *American Mineralogist* – 2007. – T. 92 – № 2–3 – C.388–396.

32. Prencipe M. High-pressure thermo-elastic properties of beryl (Al₄Be₆Si₁₂O₃₆) from ab initio calculations, and observations about the source of thermal expansion / Prencipe M., Scanavino I., Nestola F., Merlini M., Civalleri B., Bruno M., Dovesi R. // *Physics and Chemistry of Minerals* – 2011. – T. 38 – № 3 – C.223–239.

33. Belyanchikov M.A. Vibrational states of nano-confined water molecules in beryl investigated by first-principles calculations and optical experiments / Belyanchikov M.A., Zhukova E.S., Tretiak S., Zhugayevych A., Dressel M., Uhlig F., Smiatek J., Fyta M., Thomas V.G., Gorshunov B.P. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – T. 19 – № 45 – C.30740–30748.

34. Gorshunov B.P. Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl / Gorshunov B.P., Torgashev V.I., Zhukova E.S., Thomas V.G., Belyanchikov M.A., Kadlec C., Kadlec F., Savinov M., Ostapchuk T., Petzelt J., Prokleška J., Tomas P. V, Pestriakov E. V, Fursenko D.A., Shakurov G.S., Prokhorov A.S., Gorelik V.S., Kadyrov L.S., Uskov V. V, Kremer R.K., Dressel M. // *Nature Communications* – 2016. – T. 7 – № 1 – C.12842.

35. Kolesnikov A.I. Quantum Tunneling of Water in Beryl: A New State of the Water Molecule / Kolesnikov A.I., Reiter G.F., Choudhury N., Prisk T.R., Mamontov E., Podlesnyak A., Ehlers G., Seel A.G., Wesolowski D.J., Anovitz L.M. // *Physical Review Letters* – 2016. – T. 116 – № 16 – C.167802.

36. Finkelstein Y. Quantum behavior of water nano-confined in beryl / Finkelstein Y., Moreh R., Shang S.L., Wang Y., Liu Z.K. // *The Journal of Chemical Physics* – 2017. – T. 146 – № 12 – C.124307.

37. Belyanchikov M.A. Dielectric ordering of water molecules arranged in a dipolar lattice / Belyanchikov M.A., Savinov M., Bedran Z. V, Bednyakov P., Proschek P., Prokleska J., Abalmasov V.A., Petzelt J., Zhukova E.S., Thomas V.G., Dudka A., Zhugayevych A., Prokhorov A.S., Anzin V.B., Kremer R.K., Fischer J.K.H., Lunkenheimer P., Loidl A., Uykur E., Dressel M., Gorshunov B. // *Nature Communications* – 2020. – T. 11 – № 1 – C.3927.

БЕЛЯНЧИКОВ МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНОЙ РЕШЕТКИ
МОЛЕКУЛ ВОДЫ В МАТРИЦЕ КРИСТАЛЛОВ
БЕРИЛЛА И КОРДИЕРИТА

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Отпечатано с оригинал-макетов Заказчика
в типографии "Переплетофф"
Адрес: г. Долгопрудный, ул. Циолковского, 4.
Тел: 8(903) 511 76 03. www.perepletoff.ru
Формат А5. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Тираж 20 экз.
Мягкий переплет.
Заказ № 9675. 23.10.20 г.