

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

**О роли слабой водородной связи  $\text{OH} \cdots \text{O}$  в формировании аномального диэлектрического отклика кристаллов и полимеров вблизи  $40^\circ\text{C}$** Н. Д. Гаврилова<sup>1,a</sup>, В. К. Новик<sup>2,b</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,*<sup>1</sup>*кафедра полимеров и кристаллов, <sup>2</sup>кафедра общей физики и волновых процессов.**Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.**E-mail: <sup>a</sup>gavril@polly.phys.msu.ru, <sup>b</sup>novikmp@orc.ru*

Статья поступила 05.10.2010, статья подписана в печать 24.01.2011

В ряде монокристаллов, полимеров и гелей, содержащих водородные связи  $\text{OH} \cdots \text{O}$ ,  $\text{NH} \cdots \text{O}$  длиной 2.8–3 Å или молекулы воды, при некоторых условиях на частотах 1– $10^6$  Гц наблюдается гигантская аномалия диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \sim 10^3$ – $10^6$ ), сопровождающаяся особенностями проводимости  $\sigma$  и диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ . В кристаллах эффект возникает после резкого охлаждения до  $-50^\circ\text{C}$  и имеет место при медленном нагревании в области  $20$ – $40^\circ\text{C}$ . При обратном температурном ходе от  $40^\circ\text{C}$  зависимости  $\epsilon(T)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $\text{tg } \delta(T)$  имеют обычные значения. Аномалии в разнородных по своему составу объектах объединяют температуры их проявления, группирующиеся вблизи значения  $40^\circ\text{C}$ . Авторами сделана попытка объяснить эту общность явления свойствами присутствующих в объектах водородных связей.

*Ключевые слова:* диэлектрическая спектроскопия, водородная связь, монокристаллы, полимеры, гели.

УДК: 541.67:546.185 + 546.226. PACS: 77.22.Ej; 77.70.+a; 77.80.–e; 77.84.Cg; 77.84.Ek; 77.84.Fa.

**Введение**

Диэлектрическая спектроскопия — эффективный метод выявления особенностей молекулярной динамики и роли отдельных фрагментов структуры в формировании диэлектрических свойств, к которым относятся действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , тангенс диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , проводимость на переменном токе  $\sigma' = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$ , токи термодеполяризации  $j$  [1]. Сингулярности этих свойств являются привычным индикатором структурных трансформаций в исследуемых объектах. Сами группы свойств объектов обычно стационарны и могут быть воспроизведены в нужной совокупности условий.

Ранее [2], однако, для ряда разнородных сегнетоэлектриков с водородными связями нами были обнаружены, как следствие термоудара, гигантские аномалии диэлектрической проницаемости в температурных областях параэлектрической фазы, где в обычном состоянии какие-либо особенности отсутствуют. Эффект достаточно распространен среди структур с водородными связями. Он может быть устойчив, т.е. воспроизводится несколько раз, или неустойчив, т.е. после эпизодического воспроизведения требовать повторного воздействия для проявления. Эффект не является фундаментальным, поскольку он формируется тем или иным способом, но общность и уровень эффекта оправдывают хотя бы качественное обсуждение его модели (механизма). Стремление понять и объяснить этот эффект привело к заключению о критической роли двухминимумного потенциального рельефа по линии водородной связи и его трансформации при различных воздействиях. Целенаправленные эксперименты на полимерных образцах с должными длинами слабой водо-

родной связи служат, на наш взгляд, подтверждением достоверности обсуждаемой модели.

В дальнейшем в тексте статьи и на рисунках мы используем данные только действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и проводимости  $\sigma$ .

**Методы измерений и порядок проведения эксперимента**

Диэлектрические измерения ( $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\sigma$ ) проводились на широкополосном ( $10^{-3}$ – $10^7$  Гц) спектрометре Novoscontrol (concept 40) при температурах от  $-70^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  в диапазоне 1– $10^6$  Гц. При всех измерениях в обычных режимах нагревания/охлаждения температура изменялась с шагом  $3$ – $5^\circ\text{C}$  и выдерживалась стабилизированной  $\sim 10$  мин. Режим термоудара был реализован как охлаждение образцов от комнатной температуры до приблизительно  $-50^\circ\text{C}$  со скоростью  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Такое воздействие уверенно воспроизводит описываемый эффект в изученных монокристаллах. При  $-50^\circ\text{C}$  образец выдерживался  $\sim 20$  мин, после чего измерение проводилось в обычном режиме нагревания.

Объектами исследований являлись образцы, разнородные по своему агрегатному состоянию (монокристаллы, полимеры, гели), химическому составу и условиям иницирования аномалий.

Кристаллические образцы имели площадь  $\sim 0.5$ – $0.7$  см<sup>2</sup> и толщину  $\sim 0.1$  см. Electroдами служили сусальное серебро или серебряная паста.

Полимеры и гели исследовались в кюветках с накладными электродами диаметром 1.2 см, золочеными для первых и выполненными из нержавеющей стали для вторых. Толщина образцов составляла 0.2–0.3 см.

Группа монокристаллов включала два структурных аналога сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС): диглициннитрат  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$  (ДГН), триглицинтеллурат  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_6\text{TeO}_6$  (ТГТел), и кристаллогидраты: гидроборат кальция  $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (колеманит), формиаты гольмия  $\text{Ho}(\text{COOH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и эрбия  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Колеманит является сегнетоэлектриком, формиаты — линейными пироэлектриками.

Полимер акриламид с морморалитом (монтмориллонитом) был пропитан водой при комнатной температуре до насыщения. После чего измерения проводились в режиме повышения температуры.

Полиамфолитный гидрогель со статистической последовательностью звеньев диалкилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и натрий полиметилметакрилата (ПМА) непосредственно сразу после изготовления был охлажден до  $0^\circ\text{C}$  и измерялся в режиме нагревания до  $60^\circ\text{C}$ .

Все перечисленные объекты содержат в структуре слабую водородную связь  $\text{OH} \cdots \text{O}$  и  $\text{NH} \cdots \text{O}$  длиной  $2.7\text{--}3 \text{ \AA}$  либо кристаллизационную воду [3] с такой же длиной водородной связи.

Структура изоморфов ТГС состоит из цепочки глицинов, связанных с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  водородной связью  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . В элементарной ячейке ТГС из десяти водородных связей восемь являются слабыми связями  $\text{N-H} \cdots \text{O}$   $2.794\text{--}3.064 \text{ \AA}$ , соединяющими аминогруппы  $\text{NH}_3^+$  глициновых ионов с атомами кислорода сульфатных групп [4].

Элементарная ячейка ДГН содержит одну сильную водородную  $\text{OH} \cdots \text{O}$  связь  $2.45 \text{ \AA}$  и три длинных, слабых водородных  $\text{NH} \cdots \text{O}$  связи  $2.79$ ,  $2.81$  и  $3.02 \text{ \AA}$  [5].

Кристаллы ТГТел, по нашим данным, не переходят в полярную фазу выше азотных температур. Их структура недостаточно изучена, но длины связей в этом кристалле не должны сильно отличаться от имеющихся в ТГС. Сегнетоэлектрики ДГН и колеманит испытывают фазовые переходы при  $-67^\circ\text{C}$  и  $-6^\circ\text{C}$  соответственно. В сегнетофазе протон водородной связи  $\text{OH} \cdots \text{O}$  локализуется в одной из ям двухминимума потенциала, в парафазе он равновероятно расположен вблизи обоих атомов кислорода.

Применительно к каждому из названных объектов нами исследовались частотно-температурные зависимости  $\varepsilon(f, T)$ ,  $\sigma(f, T)$ ,  $\text{tg } \delta(f, T)$  и по ним рассчитывались соотношения  $1/\varepsilon(f, T)$  и частотные фрактально-степенные зависимости  $\sigma(\omega) = A\omega^S$ . Полученные результаты показали однотипность поведения этих разнородных образцов. Единой является и температурная область завершения аномалий  $\sim 40^\circ\text{C}$ . По этой причине мы представляем не полный комплекс данных по изученным объектам, который весьма велик, а существенные для обсуждаемой темы фрагменты данных каждого из объектов.

### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования образцов ДГН (а), ТГТел (б) и колеманита (в), претерпевших холодный термоудар, ускоренное охлаждение от  $20$  до  $-50^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, при нагревании выше некоторой температуры начинается резкий

рост  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$ , который проходит через размытый максимум (плато) и опускается до небольших значений вблизи  $40^\circ\text{C}$ . При повторном охлаждении в режиме медленного изменения температуры  $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $\sim 20^\circ\text{C}$  значения  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  остаются небольшими [2]. Все максимумы пиков соответствуют положительным температурам, группируются в узком интервале  $28\text{--}40^\circ\text{C}$ , при  $T_C \approx -67^\circ\text{C}$  для монокристаллов ДГН и  $T_C \approx -6^\circ\text{C}$  для монокристаллов колеманита.

Монокристаллы ТГТел не имеют полярной фазы, во всяком случае выше  $-150^\circ\text{C}$ . Показанная возникающая особенность диэлектрической проницаемости в силу условий ее возбуждения не может указывать на структурный фазовый переход в этом кристалле с образованием полярной фазы (рис. 1, б). Иными словами, все аномалии в названных монокристаллах возникают в неполярных фазах.

Типичное для этих образцов поведение эффективной проводимости на переменном токе иллюстрируется рис. 2 применительно к монокристаллу колеманита. Как и следовало ожидать, проводимость как мера диэлектрических потерь возрастает с увеличением частоты (рис. 2, а). Анализ частотной зависимости (рис. 2, б) показывает спад фрактального степенного параметра также при температуре спада диэлектрической аномалии  $T \approx 40^\circ\text{C}$ .

В колеманите увеличение проводимости  $\sigma$  при повышении частоты соответствует фрактально-степенному закону  $\sigma(\omega) = A\omega^S$ . На врезке — зависимость фрактального степенного параметра  $S$  от температуры. Из рис. 2, б также следует, что число носителей зарядов в интервале от  $-40$  до  $+40^\circ\text{C}$  остается, по-видимому, мало меняющимся.

Кристаллогидраты формиатов гольмия и эрбия также содержат  $\text{OH} \cdots \text{O}$  связи длиной  $2.81\text{--}2.974 \text{ \AA}$  [6], как и большинство кристаллогидратов. На рис. 3 приведена зависимость  $\ln(\sigma T) = f(10^3/T)$  для этих монокристаллов, измеренная на постоянном токе без предвзвешенного термоудара. Фрактальные параметры кривых испытывают особенности (переломы) при температурах  $48^\circ\text{C}$  (гольмий) и  $41^\circ\text{C}$  (эрбий). Монокристаллы имеют и сохраняют при указанных температурах полярную структуру. Отсюда следует, что диэлектрическая аномалия возникает как в неполярных, так и полярных структурах.

Естественным следствием такого вывода стало проведение экспериментов на полимерах — средах, не имеющих дальнего структурного порядка. Указанные выше закономерности поведения  $\varepsilon(f, T)$  и  $\sigma(f, T)$  наблюдались нами в насыщенной водой смеси акриламида с морморалитом (монтмориллонитом), представляющим собой композит полимера с частицами глины. Этот объект иллюстрирует проявление эффекта в среде, к которой для создания анизотропии свойств не было приложено никаких воздействий, подобных текстурированию, и где обе компоненты содержат воду.

Зависимость  $\sigma(f, T)$  (рис. 4) иллюстрирует возрастание и не зависящий от частоты спад проводимости при  $44^\circ\text{C}$ . Для фиксированной частоты, как нетрудно видеть, температурная зависимость  $\sigma(f = \text{const}, T)$  подобна рис. 2, а с возрастанием, плато и спадом. Несмотря на качественное различие объектов, темпера-

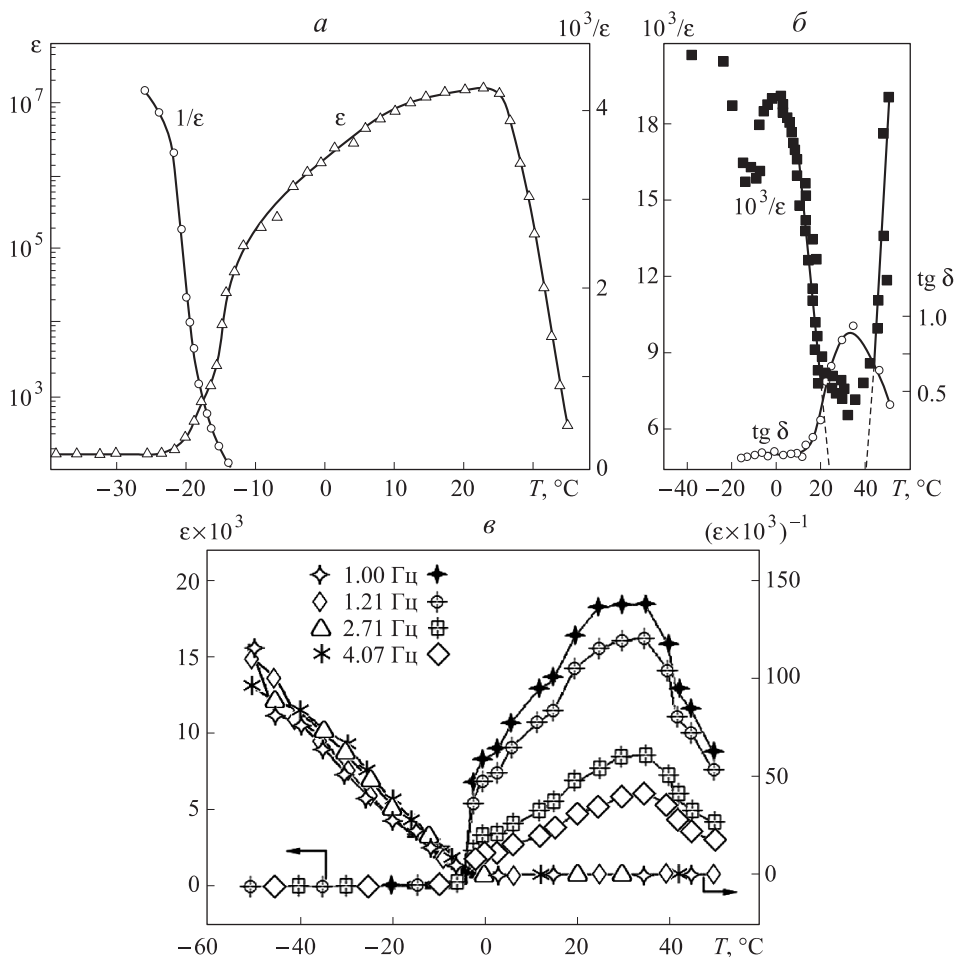


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, ее обратной величины и  $\text{tg } \delta$  после резкого охлаждения до  $-50^\circ\text{C}$  кристаллов диглициннитрата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$  (а), триглицинтеллурата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_6\text{TeO}_6$  (б) на частоте 1 кГц и гидробората кальция (колеманита) на частотах от 1 до 4 Гц (в)

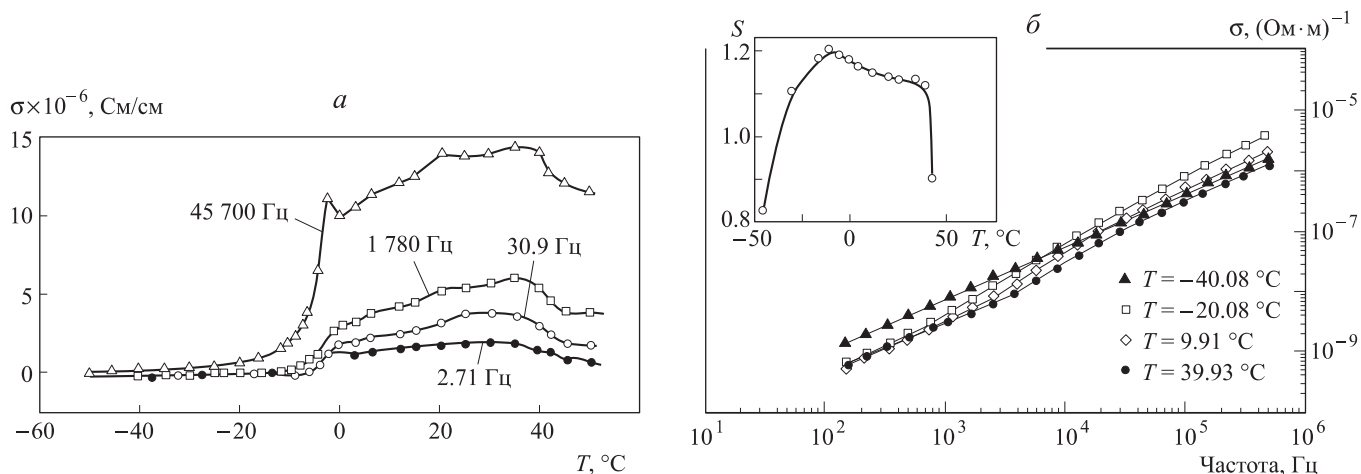


Рис. 2. Зависимость электропроводности после резкого охлаждения до  $-50^\circ\text{C}$  для гидробората кальция (колеманита) от температуры при разных частотах (а) и от частоты при разных температурах (б). На вставке дана зависимость  $S(T)$

туры спада (завершение некоего процесса) удивительно близки.

Окончательно пролить свет на структурную единицу среды, ответственную за возбуждение диэлектрической аномалии, должен был эксперимент на гелях — твердо-

образных (студенистых) телах, сохраняющих упругость и пластичность.

В образцах гидрогелей — редкоситые полимеры на основе смеси полиметакрилата натрия и полидиаллилдиметиламмоний хлорида со статистической

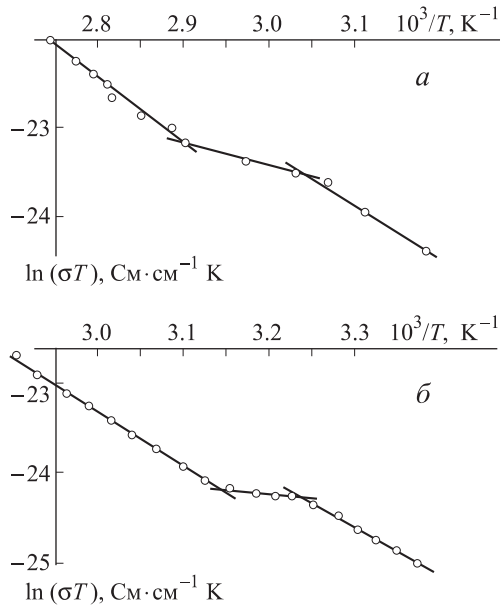


Рис. 3. Аррениусовы зависимости  $\sigma T$  на постоянном токе от обратной температуры для формиатов гольмия (а) и эрбия (б) соответственно

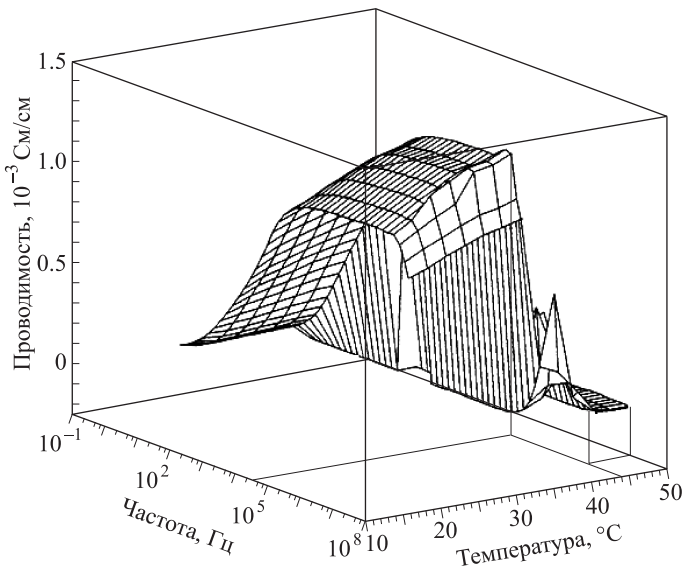


Рис. 4. Температурно-частотная зависимость электропроводности акриламида с морморалитом (монтмориллонитом), пропитанных водой

последовательностью звеньев (полиамфолитные гели) — в интервале частот  $10^1 - 10^3$  Гц и температур  $0 - 60^\circ\text{C}$  наблюдались зависимости типа показанных на рис. 5.

Нетрудно видеть подобие рис. 5 и рис. 1, б. Форма зависимостей  $1/\epsilon(T)$  и их характерные температурные точки совпадают. Одинаковые следствия обусловлены едиными причинами. Поиск единых причин таких проявлений приводит к гипотезе о существовании общих элементов структуры; в данном случае примером такого элемента является водородная связь длиной  $\sim 2.9 \text{ \AA}$ . Она присутствует во всех изученных объектах.

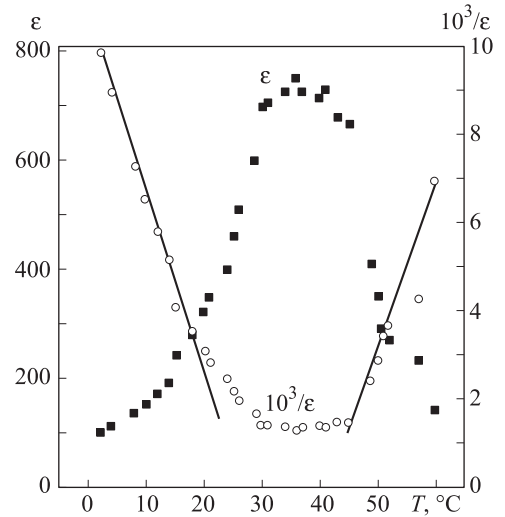


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и ее обратной величины на частоте 1 кГц полиамфолитных гидрогелей диалилдиметил-аммоний хлорида (ДАДМАХ) и натрия полиметакрилата (ПМА) со статистической последовательностью звеньев

### Обсуждение результатов экспериментов

Обращение к теме подобных диэлектрических аномалий оправдано частым их проявлением в объектах с водородными связями (ранее приведена лишь часть примеров).

Поведение диэлектрических свойств, общее для столь разнородных по химическому составу, структуре, агрегатному состоянию и свойствам объектов, указывает на реакцию некой лабильной структурной подсистемы, однотипной в названных образцах. В нашем случае такой подсистемой является слабая, длинная водородная связь длиной  $\sim 2.9 \text{ \AA}$ .

Рассмотрим наши результаты (рис. 1–5) с точки зрения возникновения явления, его температурного интервала и вида температурной зависимости. Эпизодичность проявлений аномалий объясним присутствием или недостатком комплекса необходимых условий. Физическим механизмом показанных аномалий должно быть возрастание и затем спад эффективной поляризуемости (или проводимости) объема образца при повышении температуры. Поляризуемость среды, в отсутствие структурных превращений, не может претерпевать последовательности таких сложных изменений. Поэтому диэлектрические аномалии оправдано связать с проводимостью. Ниже обсуждается ее тип, причины возрастания и спада.

Диэлектрические аномалии в перечисленных объектах, как видно из рис. 1, б, в, 2, а, 3, 4, всегда сопровождаются аномалиями проводимости. Последние обладают четко выраженной частотной зависимостью. Сохранение этих особенностей в интервале 1 Гц–30 кГц (рис. 1, б, в, 2, а, 3, 4) свидетельствует о подвижности носителей, которыми в наших условиях реально могут обладать только протоны. Оценка по данным рис. 3 энергии активации протонной проводимости дает значения от 0.5 до 1.2 эВ, что означает дрейф и диффузию носителей тока. Механизм переноса протонов при этом

является прыжковым, как следует из данных врезки на рис. 2, б. В работе [7] показано, что значения  $S = 0.8$  однозначно отражают прыжковую протонную проводимость. При значениях  $S > 0.8$  имеют место синхронные прыжки двух протонов [8], и проводимость в некотором температурном интервале проходит через максимум. Снижение значений  $S$ , совпадающее с верхней температурной границей аномалии, указывает на смену типа проводимости с прыжкового на диффузию носителей тока.

Механизм прыжковой проводимости позволяет понять частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(f)$  (рост с понижением частоты, рис. 1, в) и проводимости  $\sigma(f)$  (рост с повышением частоты, рис. 2, а). На низких частотах повышается вероятность многопозиционных перескоков, увеличивающая эффективное значение переменного дипольного момента. Проводимость на переменном токе является эквивалентной мерой диэлектрических потерь и вычисляется по значениям  $\operatorname{tg} \delta(f)$ , растущим с частотой при любых механизмах проводимости.

Рис. 6 позволяет объяснить природу температурного диапазона диэлектрической аномалии [9].

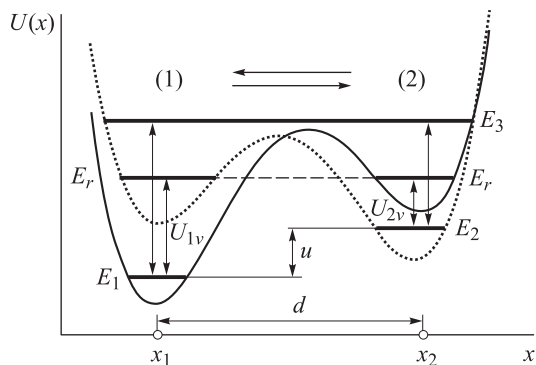


Рис. 6. Двухминимумный асимметричный потенциальный рельеф по длине водородной связи  $x$ :  $x_1, x_2$  — координаты минимумов локализации протона;  $d$  — расстояние между ними;  $E_1, E_2$  — энергии основного состояния протона в минимумах;  $E_r$  — обозначение уровня, необходимого для перехода (туннельного или надбарьерного) из ямы в яму;  $E_3$  — уровень энергии протона, соответствующий равновероятной локализации протонов около обоих атомов кислорода

При локализации в минимумах с координатами  $x_1$  и  $x_2$  протон приобретает от взаимодействия с колебаниями молекулярной системы среды энергию  $U_{1v}$  и  $U_{2v}$  соответственно окружающей температуре. При повышении температуры начинает выполняться, и во внешнем электрическом поле становится возможным, сначала туннельный  $E_1 + U_{1v} = E_r$  и  $E_2 + U_{2v} = E_r$  (короткие двусторонние стрелки), а затем и надбарьерный переход протонов между минимумами. Перемещение протонов между минимумами изменяет зарядовые состояния ближайших атомов кислорода на  $\sim 0.2$  эВ [10], что проявляется как возрастающая поляризуемость среды. Эта область температур соответствует началу и максимуму диэлектрической аномалии. Последующее возрастание температуры увеличивает значения  $U_{1v}$  и  $U_{2v}$  до выполнения  $E_1 + U_{1v} = E_3$  и  $E_2 + U_{2v} = E_3$  (длинные двусто-

ронные стрелки). Локализация протонов около атомов кислорода становится равновероятной, зарядовые состояния атомов кислорода выравниваются, их смещения во внешнем поле не дают вклада в макроскопическую поляризуемость, диэлектрическая проницаемость спадает. Это значение температуры соответствует верхней границе аномалии. К такому же следствию должен привести не исключаемый вариант перехода исходного рельефа в одноминимумный потенциал вследствие увеличения амплитуды шумовых и поперечных (изгибных) колебаний водородной связи [11, 12].

В рамках таких представлений возможно объяснить поведение ДГН, ТГТел и колеманита. В обычном состоянии они, как говорилось, не проявляют никаких аномалий при положительных температурах. Иными словами, протоны их водородных связей невозмущенной решетки обладают энергией  $E_3$  применительно к высоте барьера. После теплового удара, вследствие временной тепловой деформации решетки и многочисленных связей, в одной или нескольких из них рельеф приобретает вид рис. 6 с соотношением  $E_1 + U_{1v} < E_r$  и  $E_2 + U_{2v} < E_r$ , чем и продуцируется обсуждаемая аномалия при повышении температуры.

Обратимся к рис. 1, иллюстрирующему поведение монокристаллов диглициннитрата (ДГН), триглицинтеллурата (ТГТел) и колеманита.

Монокристалл ДГН претерпевает фазовый переход приблизительно при  $-67^\circ\text{C}$ , обусловленный короткой сильной связью  $2.45 \text{ \AA}$ . Тепловой удар (быстрое охлаждение) временно фиксирует в остаточной деформации асимметричное состояние одной или всех связей  $2.79, 2.81$  и  $3.02 \text{ \AA}$ , реакция которых формирует плато  $\varepsilon(T)$  вплоть до температуры симметризации потенциального рельефа этой активной связи. Одновременно растет равнозаселенность потенциального рельефа протонов при повышении температуры.

Монокристалл ТГТел не испытывает изменений структуры вплоть до  $-150^\circ\text{C}$ . В его структуре должны быть одна или несколько слабых связей в интервале длин  $2.794\text{--}3.064 \text{ \AA}$ , присутствующих в структуре изоформа ТГС, поведением которых можно объяснить возникающие аномалии  $\varepsilon(T)$  и  $\operatorname{tg} \delta$ . Как показано масс-спектроскопией [13], именно эта группа связей активна в интервале  $37\text{--}45^\circ\text{C}$  вплоть до их спонтанного разрыва.

Минерал колеманит  $\text{CaV}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, в, 2) является кристаллогидратом, в элементарной ячейке которого насчитывается [14] десять водородных связей следующих длин:  $2.425, 2.457, 2.686, 2.755, 3.075 \text{ \AA}$ . При переходе в сегнетоэлектрическую фазу ( $T_C \approx -6^\circ\text{C}$ ) один из атомов водорода молекулы воды ( $2.686 \text{ \AA}$ ) и водород соседней гидроксильной группы ( $2.755 \text{ \AA}$ ), неупорядоченные в парафазе, оседают в одной из ям потенциального рельефа связи. Естественные дефекты образцов формируют внутренние поля смещения, размывающие переход. В нашем эксперименте на них накладываются поля, обусловленные деформацией при термоударе, — термоупругие напряжения. В формировании диэлектрического отклика на низких частотах ( $1\text{--}4 \text{ Гц}$ ) должны участвовать атомы кислорода разных зарядовых состояний, обуславливающих появление дипольного момента пар атомов

кислорода и гигантской поляризуемости, протонная проводимость и общая проводимость решетки (рис. 2).

В данном случае протонная проводимость должна играть в диэлектрическом отклике существенную роль, а выравнивание зарядовых состояний атомов кислорода связей (2.686, 2.755 Å) — определять температуру спада  $\varepsilon(T)$ . Для колеманита она составляет  $\approx 40^\circ\text{C}$  (рис. 1, в, 2). Совпадение этой температуры с температурой спада  $\varepsilon(T)$  монокристалла ДГН (рис. 1, а) и практическое равенство эффективных в явлении длин связей (ДГН — 2.7, колеманит — 2.686, 2.755 Å) позволяет говорить об однозначной корреляции этой температуры и длины водородной связи, активной в этом явлении.

Выше было обращено внимание на врезку в рис. 2, б. Закономерность  $\sigma(\omega) = A\omega^S$  может быть использована как индикатор однотипных особенностей  $\varepsilon(T)$  в других кристаллогидратах (рис. 3), в которых присутствие кристаллизационной воды ответственно за тот же температурный интервал аномалий.

Аномалия диэлектрического отклика (рис. 4) в композите, насыщенном водой, однозначно объясняется водородной связью молекул воды. В отсутствие этой компоненты аномалия не имеет места. Ранее указывалось на подобие сечения  $\sigma(f = \text{const}, T)$  на рис. 4 температурным зависимостям на рис. 2а с возрастанием, плато и спадом, включая температуры характерных точек. Этот экспериментальный факт свидетельствует о доминирующей роли в обоих объектах водородных связей кристаллизационной и структурированной в композите воды. Вместе с тем проявление эффекта в композите, т.е. среде без структурно выделенного направления, свидетельствует об изотропном характере аномалии, который должен быть присущ и монокристаллическим объектам.

Проблема причин пространственной ориентации отклика возникает и при обсуждении результатов исследования гелей (рис. 5). В изученном геле с течением времени особенности диэлектрического отклика исчезают, что позволяет предположить роль начальных упругих градиентов в ориентации дипольных моментов водородных связей молекул воды. Подобие кривых  $10^3/\varepsilon(T)$  рис. 5 и рис. 1, б опять-таки с совпадающими характерными температурами служит дополнительным свидетельством функции водородной связи и поддерживает гипотезу реакции протонной подсистемы в ТГТел.

Дополним проведенное обсуждение некоторыми примерами особенностей поведения сред с водородными связями. В биополимере лизоциме, содержащем воду [15], в рассматриваемой области при  $34^\circ\text{C}$  наблюдалось аномальное мандельштам-бриллюеновское рассеяние света, что трактуется авторами как фазовый переход. В гетероциклическом ароматическом полиамиде [16] отмечалось аномальное поведение электрических свойств при  $40^\circ\text{C}$ . Эту аномалию автор объясняет разрушением водородных связей сорбированной влаги. Предельным случаем разрыва связей является изменение агрегатного состояния — известный эффект

плавления ( $T \geq 36^\circ\text{C}$ ) монокристаллов сегнетовой соли ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Проведенное качественное обсуждение проявлений аномального диэлектрического отклика показало его общность для монокристаллических (полярных и неполярных), полимерных сред и гелей. Это обсуждение должно стать первым шагом к феноменологической теории, объясняющей механизм явления, характер зависимостей  $\varepsilon(f, T)$ ,  $\sigma(f, T)$ ,  $\text{tg } \delta(f, T)$  и отличительную особенность аномалии — четко выделенный температурный интервал. Теория позволит прогнозировать новые эффекты, обусловленные связями других типов от F–H...F (2.26 Å) до N–H...N (3.67 Å).

### Заключение

Настоящую статью следует рассматривать как обсуждение роли единого структурного мотива в аномалиях свойств объектов, находящихся в различных агрегатных состояниях. В такой постановке следует ожидать аномалий не только диэлектрических, но и других свойств — тепловых, оптических и т.д., что может представлять интерес для широкого спектра исследований.

Авторы признательны Е. Г. Махаевой и А. М. Лотонову за участие в обсуждении статьи.

### Список литературы

1. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен электрической релаксации. М., 1996.
2. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н. // Неорганические материалы. 1993. **29**, № 3. С. 403.
3. Фурманова Н.Г., Соболева Л.В., Белова Н.В., Беляев Л.М. // Кристаллография. 1981. **26**, № 6. С. 1315.
4. Байса Д.Ф., Г.А. Пучковская, Фролова Г.С. // Украинский физический журнал. 1977. **22**, № 11. С. 1860.
5. Sato S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1968. **25**, № 1. P. 185.
6. Wenk H.-R. // Z. Kristallographie. 1981. **154**. S. 137.
7. Брыксин В.В., Дьяконов М.Н., Мужба В.М., Ханин С.Д. // ФТТ. 1981. **23**, № 5. С. 1526.
8. Mauritz K.A. // Macromolecules. 1989. **22**. P. 4483.
9. Красильников П.М. // Компьютерные исследования и моделирование. 2009. **1**, № 3. С. 297.
10. Левин А.А., Долин С.П., Михайлова Т.Ю. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. **LI**, № 5. С. 139.
11. Шадчин Е.А., Барабаш А.И. // Теор. и эксперим. химия. 2000. **36**, № 4. С. 213.
12. Шувалова Е.В. // Компьютерные исследования и моделирование. 2009. **1**, № 3. С. 337.
13. Набитович И.Д., Цаль Н.А., Романюк Н.Н. // Кристаллография. 1989. **34**, № 4. С. 985.
14. Burns P.C., Hawthorne F.C. // Canadian Mineralogist. 1993. **31**. P. 297.
15. Сванидзе А.В., Лушников С.Г., Коджима К. // Тр. XVIII Всеросс. конф. по физике сегнетоэлектриков. СПб., 2008. С. 139.
16. Лушнейкин Г.А. // Матер. X Междунар. конф. «Физика диэлектриков». СПб., 2004. С. 110.

**On a role of weak hydrogen bond  $\text{OH}\cdots\text{O}$  in formation of the abnormal dielectric response of crystals and polymers near to  $40^\circ\text{C}$** **N. D. Gavrilova**<sup>1,a</sup>, **V. K. Novik**<sup>2,b</sup><sup>1</sup>*Department of Physics of Polymers and Crystals;* <sup>2</sup>*Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail:* <sup>a</sup>*gavril@polly.phys.msu.ru,* <sup>b</sup>*novikmp@orc.ru.*

In a number of single crystals, polymers and the gels containing hydrogen bonds  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{O}$  the length 2.8–3 Å or water molecules, under some conditions at the frequencies 1– $10^6$  Hz observes huge anomaly of dielectric permittivity accompanied by features of conductivity  $\sigma$  and dielectric losses  $\text{tg}\delta$ . In single crystals the effect arises after sharp cooling to  $-50^\circ\text{C}$  and takes place in region  $20\text{--}40^\circ\text{C}$  at slow heating. At a return temperature course from  $40^\circ\text{C}$  dependences  $\varepsilon(T)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  have usual values. Anomalies in diverse objects on the structure unite the temperatures of their display grouped near to value  $40^\circ\text{C}$ . Authors make attempt to explain this generality of the phenomenon by properties of hydrogen bonds present at objects.

*Keywords:* dielectric spectroscopy, hydrogen bonds, single crystals, polymers, gels.

PACS: 77.22.Ej; 77.70.+a; 77.80.-e; 77.84.Cg; 77.84.Ek; 77.84.Fa.

*Received 5 October 2010 2010.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).**Сведения об авторах**

1. Новик Виталий Константинович — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., профессор;  
тел.: (495) 939-12-25, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Гаврилова Надежда Дмитриевна, — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., профессор;  
тел.: (495) 939-44-08, e-mail: gavril@polly.phys.msu.ru.