

Обобщенная диэлектрическая проницаемость льда

А. В. Ключев⁺, И. А. Рыжкин, М. И. Рыжкин¹⁾

⁺Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Н.-Новгород, Россия

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2014 г.

Обобщенная диэлектрическая проницаемость описывает электрический отклик как связанных зарядов (обычная диэлектрическая проницаемость), так и свободных зарядов (проводимость). В данной работе в рамках модели классических квазичастиц вычислена обобщенная диэлектрическая проницаемость льда (воды) как функция волнового вектора и частоты $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$. При нулевом волновом векторе и ненулевой частоте эта функция описывает отклик на однородное переменное электрическое поле, а при ненулевом волновом векторе и нулевой частоте – экранирование статического электрического поля. При одновременно ненулевых значениях волнового вектора и частоты она может быть использована для исследования электромагнитных волн во льду. Помимо этого, обобщенная диэлектрическая проницаемость с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы позволяет вычислить динамическую корреляционную функцию электрической поляризации.

DOI: 10.7868/S0370274X14210139

В электродинамике материальных сред принято разделять вещества на диэлектрики, в которых существуют только связанные заряды, и на проводники, в которых все заряды свободны. Другими словами, в диэлектриках заряды могут перемещаться только на микроскопические расстояния, тогда как в проводниках возможно перемещение зарядов на макроскопические расстояния. Линейный отклик на электрическое поле в первых принято описывать диэлектрической проницаемостью, а во вторых – электрической проводимостью.

Однако существуют вещества, в которых разделение зарядов на связанные и свободные не всегда возможно и не всегда однозначно. Важным примером такого вещества является обыкновенный лед, т.е. твердая фаза воды, существующая в природных условиях. Из полутора десятков различных кристаллических модификаций льда к обыкновенному льду относятся только две: гексагональный лед I_h (почти всегда в природных условиях лед именно гексагонален) и кубический лед I_c (существует в верхних слоях атмосферы). Наше последующее описание в равной степени применимо к обоим этим модификациям.

Указанная выше проблема разделения на связанные и свободные заряды иллюстрируется на рис. 1, 2 и 3. На рис. 1 изображен фрагмент кристаллической решетки гексагонального льда [1]. Ионы кислорода в такой решетке образуют упорядоченную решетку типа вюрцита, а протоны распределены по

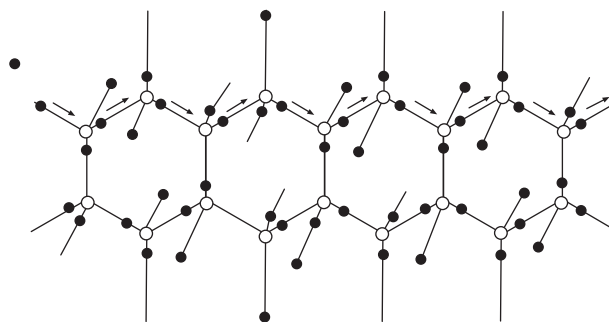


Рис. 1. Атомная структура гексагонального льда в основном состоянии: светлые кружки – ионы кислорода, темные – протоны. Протоны распределены по двум потенциальным позициям на каждой водородной связи согласно двум правилам льда: два протона вблизи каждого иона кислорода и один протон на каждой связи

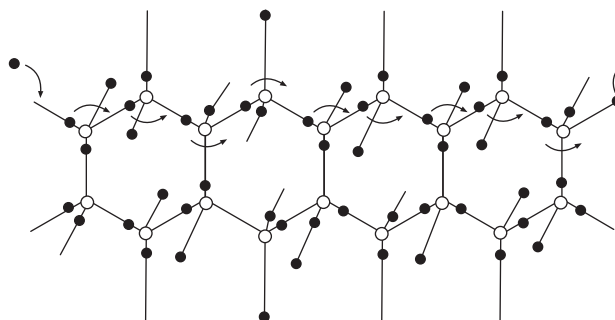


Рис. 2. Образование возбужденного состояния с парой квазичастиц ионного типа H_3O^+ , OH^- . Показано движение положительной ионной квазичастицы H_3O^+ и поляризация решетки в результате этого движения

¹⁾e-mail: ryzhkin@bk.ru

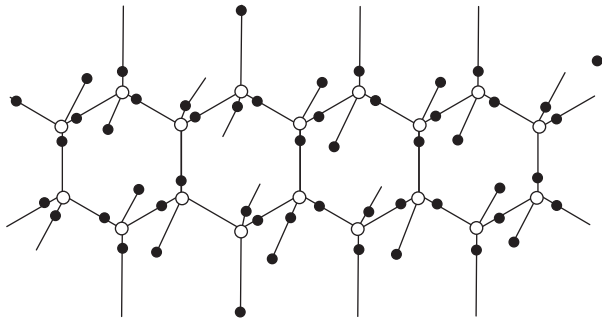


Рис. 3. Образование возбужденного состояния с парой квазичастиц типа D , L . Показаны движение положительной квазичастицы D и поляризация решетки в результате этого движения. Движение H_3O^+ , D по одному пути приводит к переносу полного заряда протона и отсутствию поляризации решетки

водородным связям согласно двум правилам льда: два протона вблизи каждого иона кислорода и один протон на каждой водородной связи. Для кристалла с N молекулами воды имеется примерно $(3/2)^N$ протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, причем все они имеют одинаковую энергию [2]. Такие конфигурации называют конфигурациями Бернала–Фаулера. Из рисунка очевидно, что переходы между различными вырожденными конфигурациями Бернала–Фаулера путем движения отдельных протонов при нулевой температуре невозможны, так как любое движение протонов приводит к нарушению правил льда и повышению энергии. Однако переходы между конфигурациями Бернала–Фаулера становятся возможными при ненулевой температуре, когда в системе существуют нарушения правил льда [3, 4]. На рис. 2 изображена пара таких нарушений, называемых ионными дефектами (H_3O^+ , OH^-), и показан процесс движения положительного ионного дефекта путем перескока протонов вдоль водородных связей. Механизм переноса заряда путем последовательных перескоков различных протонов известен также как механизм Гроттгуса [5].

Может показаться, что этот механизм сводится к тривиальному последовательному перевороту нейтральных молекул воды, которые являются обычными диполями. То есть все движения зарядов сводятся к переориентации системы диполей и о перемещении заряженного ионного дефекта на макроскопическое расстояние (рис. 2) можно говорить только условно (на самом деле не только перемещается ионный дефект, но и меняется ориентация молекул на всем пути движения ионного заряда). Это, безусловно, справедливое утверждение. Однако ситуация становится не совсем однозначной, если рассмотреть другую пару нарушений правил льда, изображенных на рис. 3 и называемых дефектами Бьеррума (D , L). Видно, что

движение D -дефекта по пути движения положительного ионного дефекта восстанавливает ориентацию водородных связей, причем результат обоих процессов есть перемещение одного протона на макроскопическое расстояние. При этом в каждом из двух процессов происходит только переориентация диполей, т.е. движение только связанных зарядов.

Полезный вывод, который можно сделать из этого рассмотрения, таков. Вместо рассмотрения системы сильно взаимодействующих диполей с атомной концентрацией мы можем описывать движение зарядов путем движения H_3O^+ , OH^- , D -, L -дефектов, концентрация которых при не слишком высоких температурах мала. В этом случае взаимодействием дефектов друг с другом можно пренебречь. Очевидно, что это типичный квазичастичный подход. Перечисленные точечные дефекты играют роль классических квазичастиц. Отличиями от таких квазичастиц как электроны и дырки в полупроводниках, являются классический характер указанных возбуждений и перестройка протонной структуры в результате их движения (см. рис. 2 и 3).

Подобный подход к описанию электрических процессов во льду называется моделью классических квазичастиц. Первоначально такой подход был предложен Жаккардом [6], а впоследствии модифицирован Хубманном [7]. В данной работе он будет использован в обозначениях работы [8]. Цель настоящей работы – в рамках указанного подхода вычислить обобщенную диэлектрическую проницаемость льда как функцию волнового вектора и частоты, а также проанализировать возможность применения полученных результатов к различным экспериментальным ситуациям.

В обозначениях работы [8] уравнения для потоков квазичастиц, для конфигурационного вектора, уравнения непрерывности и уравнение Пуассона для напряженности электрического поля имеют, соответственно, вид

$$\mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k^2} \left[e_k \left(\mathbf{E}^{\text{ext}} + \mathbf{E}^{\text{qua}} \right) - \eta_k \Phi \Omega \right] - D_k \nabla (\delta n_k), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \mathbf{j}_k, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \delta n_k}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_k = 0, \quad (3)$$

$$\text{div} \mathbf{E}^{\text{qua}} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k. \quad (4)$$

Здесь \mathbf{j}_k – плотности потоков квазичастиц, индекс “ k ” принимает значения 1, 2, 3, 4, соответствующие

квазичастицам H_3O^+ , OH^- , D, L, а e_k , σ_k , D_k – эффективные заряды, парциальные проводимости и коэффициенты диффузии квазичастиц. Потоки квазичастиц возникают под действием внешнего электрического поля \mathbf{E}^{ext} , электрического поля неоднородного распределения заряженных квазичастиц \mathbf{E}^{qua} , конфигурационного вектора $\mathbf{\Omega}$ и градиентов концентраций квазичастиц. Эффективные заряды равны $+0.62e$, $-0.62e$, $+0.38e$, $-0.38e$ для дефектов H_3O^+ , OH^- , D, L соответственно, где e – заряд протона.

Приведенные уравнения отличаются от обычных уравнений для носителей тока в полупроводниках только наличием члена, пропорционального конфигурационному вектору $\mathbf{\Omega}$, который учитывает возникающую благодаря движению квазичастиц поляризацию водородных связей (см. рис. 2 и 3). Здесь коэффициенты η_k равны 1, -1 , -1 , 1 для $k = 1, 2, 3, 4$, а коэффициент $\Phi = 8r_{\text{OO}}k_{\text{B}}T/\sqrt{3}$ (где r_{OO} – расстояние между ближайшими ионами кислорода, k_{B} – постоянная Больцмана, T – температура) вычислен в работе [9]. Сам конфигурационный вектор определяется потоками квазичастиц (уравнение (2)). Оставшиеся уравнения (3), (4) являются обычными уравнениями непрерывности и уравнением Пуассона, где δn_k – отклонения концентраций от равновесных значений.

После преобразования Фурье дифференциальные уравнения переходят в алгебраические уравнения, и могут быть записаны в виде

$$\mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k} \left[e_k \left(\mathbf{E}^{\text{ext}} + \mathbf{E}^{\text{qua}} \right) - \eta_k \Phi \mathbf{\Omega} \right] - i\mathbf{q} D_k \delta n_k, \quad (5)$$

$$-i\omega \mathbf{\Omega} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \mathbf{j}_k, \quad (6)$$

$$\omega \delta n_k = \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_k, \quad (7)$$

$$i\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}^{\text{qua}} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k, \quad (8)$$

где \mathbf{q} , ω – волновой вектор и частота, причем для фурье-образов используются те же обозначения.

Решение системы линейных уравнений (5)–(8) относительно плотностей потоков позволяет найти плотность электрического тока $\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{k=1}^4 e_k \mathbf{j}_{k\alpha}$. Это дает следующее выражение для тензора проводимости:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \sigma_t(\omega)(\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta) + \sigma_l(\mathbf{q}, \omega) n_\alpha n_\beta. \quad (9)$$

Здесь греческие индексы $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ соответствуют проекциям на декартовы оси x, y, z , $n_\alpha = q_\alpha/q$ – компоненты единичного вектора вдоль волнового вектора. Подчеркнем, что этот тензор описывает отклик

на полное (сумма внешнего приложенного поля и поля неоднородного распределения квазичастиц) электрическое поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} + \mathbf{E}^{\text{qua}}$, т.е. дает компоненты плотности тока в виде $j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta$. Поперечная проводимость $\sigma_t(\omega)$ является функцией только частоты, тогда как продольная проводимость $\sigma_l(\mathbf{q}, \omega)$ зависит от частоты и волнового вектора. Эти зависимости описываются громоздкими, но очень похожими формулами:

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \frac{\Phi \tau \left[(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1 - (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3 \right]^2}{1 - i\omega\tau}, \quad (10)$$

$$\sigma_l = \tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2 + \tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4 - \frac{\Phi \tilde{\tau} \left[(\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2)/e_1 - (\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4)/e_3 \right]^2}{1 - i\omega\tilde{\tau}}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{\tau} = \Phi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right), \quad (12)$$

$$\frac{1}{\tilde{\tau}} = \Phi \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1^2} + \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3^2} \right).$$

Здесь $\sigma_k = e_k^2 n_{0k} D_k / k_{\text{B}} T$ – обычные парциальные проводимости, а аналогичные величины со знаком “тильда” связаны с ними соотношениями $\tilde{\sigma}_k(\mathbf{q}, \omega) = \sigma_k i\omega / (i\omega - D_k q^2)$.

Тензор динамической проводимости $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ дает плотность как обычного тока, так и тока смещения в соответствующем уравнении Максвелла, т.е. он полностью описывает электродинамические свойства среды. Аналогично электродинамические свойства среды могут быть выражены через тензор обобщенной диэлектрической проницаемости, который связан с тензором проводимости соотношением

$$\tilde{\varepsilon}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_\infty \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega), \quad (13)$$

где первое слагаемое добавлено, чтобы учесть электронный и высокочастотный ионный вклады в диэлектрическую проницаемость льда ($\varepsilon_\infty = 3.2$ для гексагонального льда).

Формулы (9)–(13) являются основным результатом работы. Они полностью описывают электродинамические свойства льда в низкочастотной области ($\omega < 10^{12}/c$), в которой отклик определяется главным образом протонной подсистемой льда. В этих формулах содержится ряд параметров: коэффициенты диффузии D_k , равновесные концентрации квазичастиц n_{0k} . Определению этих параметров было посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. Достаточно полные данные приведены в работах [7, 10, 11]. Для чистого льда в практически важной области температур 243–273 К могут

быть использовано следующие приближенные значения:

$$D_1 = 3.52 \cdot 10^{-9}, \quad D_2 = 8.80 \cdot 10^{-10}, \quad (14)$$

$$D_3 = 0, \quad D_4 = (1.09 \cdot 10^{-3}) \exp(-0.3/k_B T), \quad (15)$$

$$n_{01} = n_{02} = (2.06 \cdot 10^{28}) \exp(-1.23/2k_B T), \quad (16)$$

$$n_{03} = n_{04} = (1.54 \cdot 10^{28}) \exp(-0.68/2k_B T). \quad (17)$$

В (14)–(17) коэффициенты диффузии и объемные концентрации приведены в системе СИ, а энергии активации – в эВ. Соответственно для постоянной Больцмана следует использовать значение $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Перейдем к обсуждению предельных случаев и задач, в которых могут быть использованы полученные результаты. Начнем со случая $\mathbf{q} = 0$, т.е. с отклика на однородное электрическое поле. В этом случае анализ удобнее проводить на примере тензора проводимости. Тензор проводимости принимает диагональный вид: $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_t \delta_{\alpha\beta}$. Зависимости действительной и мнимой частей проводимости льда от частоты приведены на рис. 4. На рис. 5 представле-

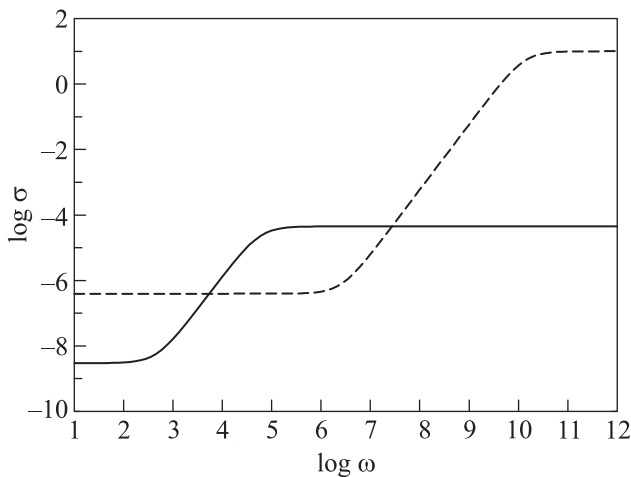


Рис. 4. Зависимости действительной части проводимости льда (сплошная линия) и воды (штриховая линия) от круговой частоты ω при $T = 273$ К

ны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости льда. Как видно из рисунков, это типичные дебаевские зависимости со временем релаксации, определяемым парциальными проводимостями квазичастиц. Данный предельный случай хорошо исследован для льда. Наши результаты воспроизводят известные предыдущие результаты [11] и даже количественно согласуются с экспериментами по изменению проводимости льда.

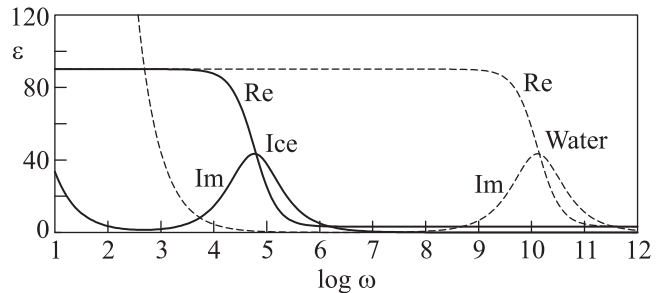


Рис. 5. Зависимости действительной (Re) и мнимой (Im) частей диэлектрической проницаемости льда и воды от круговой частоты ω при $T = 273$ К

Более того, область применения полученных результатов, вероятно, окажется гораздо шире, если сделать некоторые предположения о механизме плавления льда. Предположим, что плавление льда заключается в скачкообразном изменении концентраций квазичастиц. Подобный механизм плавления льда согласуется с идеей о суперинном переходе или о скачкообразном возрастании количества дефектов определенного типа [12, 13]. Последнее может быть реализовано скачкообразным изменением энергии активации возбуждений H_3O^+ , OH^- , D, L. Смоделируем скачкообразное изменение концентраций уменьшением энергий возбуждения со значений 1.23, 0.68 эВ до значений 1.2, 0.1 эВ, которые мы приписываем расплавленному льду (воде). Соответствующие зависимости для проводимости и диэлектрической проницаемости приведены на рис. 4 и 5, причем в формате, максимально близком к экспериментальной работе [14], где они были исследованы для льда и воды при температурах близких к 0°C . Оказалось, что экспериментальные зависимости от частоты для льда и воды очень похожи. Различие состоит в основном в значении времени дебаевской релаксации: для воды оно на 6 порядков меньше. Сравнение наших теоретических результатов (см. рис. 4 и 5) с результатами работы [14] (см. рис. 1 этой работы) – почти количественное. Оно может быть улучшено выбором энергий активации квазичастиц в воде. Физически это совпадение означает, что гексагональная структура льда в значительной степени сохраняется и в жидком состоянии (в воде). Действительно, при указанном выборе энергий активации для воды максимальной концентрацией обладают возбуждения типа D, L (примерно 0.1 от максимальной концентрации, характерной для полного ближнего беспорядка). Это и означает, что в ориентациях соседних молекул в значительной степени сохраняется ближний порядок, характерный для льда.

Рассмотрим теперь предельный случай $\omega \rightarrow 0$. Он соответствует задаче об экранировании статического поля. Здесь анализ удобнее проводить на примере диэлектрической проницаемости. Ее поперечная часть при этом имеет вид $\epsilon_t = \text{const}/i\omega$ (константа пропорциональна статической проводимости). Такой вид обобщенной диэлектрической проницаемости является типичным для проводников. Продольная часть ϵ_l в этом пределе конечна и зависит от волнового вектора как

$$\epsilon_l(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e_3^2}{\Phi q^2} \left[\frac{2\Phi n_{01}(e_1/e_3 + 1)^2}{k_B T} + q^2 \right]. \quad (18)$$

При выводе формулы (18) мы использовали условие $n_{01} \ll n_{03}$. Такая зависимость означает, что экранировка поля во льду осуществляется в два этапа. Сначала на межатомных расстояниях поле ослабляется в $\epsilon = 4\pi e_3^2/\Phi$. Обычно под диэлектрической проницаемостью льда (и воды) имеют в виду именно эту величину. Она равна $\epsilon = 87$ при температуре 273 К и зависит от температуры как $\propto 1/T$. На втором этапе ослабленное поле экранируется с длиной экранирования $[2\Phi n_{01}(e_1/e_3 + 1)^2/k_B T]^{-1/2}$, которая имеет значение порядка сотых долей сантиметра при $T = 273$ К и быстро возрастает при понижении температуры.

В общем случае ($\omega \neq 0$, $\mathbf{q} \neq 0$) полученные результаты могут быть использованы для исследования электромагнитных волн во льду. Соответствующие дисперсионные уравнения для поперечных и продольных электромагнитных волн имеют вид

$$\frac{\omega^2}{c^2} \left[\epsilon_\infty - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_t(\omega) \right] - q^2 = 0, \quad (19)$$

$$\epsilon_\infty - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_l(\mathbf{q}, \omega) = 0. \quad (20)$$

Наконец, обсудим соотношение полученных результатов с результатами для близкой модели спинового льда. Наиболее интересными результатами модели спинового льда являются наличие возбуждений, несущих эффективный магнитный заряд [15, 16], и дипольные корреляции намагниченности в основном состоянии [17–19]. В рассматриваемой модели реального льда ионные дефекты H_3O^+ , OH^- играют роль эффективных магнитных монополей, тогда как дефекты связей D, L не имеют аналогов в модели спинового льда. Таким образом, модель реального льда является расширением модели спинового льда. Наличие второй пары квазичастиц D и L очень существенно, так как именно это обстоятельство делает возможным существование постоянного электрического тока в реальном льде (в магнитном льде постоянный ток магнитного заряда невозможен).

Далее, с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы, так же как и в работе [19], для корреляционной функции электрической поляризации в основном состоянии ($T \rightarrow 0$, $\sigma_k \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$) получаем выражение

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{8Q^2}{\sqrt{3}r_{\text{OO}}} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right), \quad (21)$$

где Q есть заряд основных носителей при низких температурах (для реального льда $Q = e_3$). Правая часть этой формулы является фурье-образом дипольной корреляционной функции. В случае, когда обе пары дефектов вносят одинаковый вклад в электропроводность, величина $Q = 0$, т.е. дипольные корреляции отсутствуют.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А.Г. Артемову, А.А. Волкову и В.В. Сиднину за полезные обсуждения и замечания. Работа частично поддержана грантом (соглашение от 27 августа 2013 г. #02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ).

1. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
2. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
3. N. Bjerrum, *Kongelige Videns. Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser* **27**, 1 (1951).
4. H. Granicher, *Z. Kristallographic* **110**, 432 (1958).
5. C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* **58**, 54 (1806).
6. C. Jaccard, *Phys. Kond. Mater.* **3**, 99 (1964).
7. M. Hubmann, *Z. Physik.* **32**, 129 (1979).
8. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem. A* **115**, 6202 (2011).
9. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, *J. Phys.: Condens. Mat.* **9**, 395 (1997).
10. N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, Cambridge (1970).
11. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
12. I. A. Ryzhkin, *Sol. State Commun.* **56**, 57 (1985).
13. I. A. Ryzhkin, A. V. Klyuev, M. I. Ryzhkin, and I. V. Tsybulin, *JETP Lett.* **95**, 302 (2012).
14. V. G. Artemov and A. A. Volkov, *Ferroelectrics* **466**, 158 (2014).
15. I. A. Ryzhkin, *JETP* **101**, 481 (2005).
16. C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Nature* **451**, 42 (2008).
17. S. V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 167204 (2004).
18. C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **71**, 014424 (2005).
19. M. I. Ryzhkin, I. A. Ryzhkin, and S. T. Bramwell, *EPL* **104**, 37005 (2013).