

## Нарушается ли гипотеза Полинга в гексагональной модификации льда?

М. И. Рыжкин<sup>+1)</sup>, И. А. Рыжкин<sup>+\*</sup>

<sup>+</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

\* Группа компаний “Инэнерджи”, 111524 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 января 2018 г.

После переработки 16 марта 2018 г.

Рассмотрено влияние дальнедействующего дипольного взаимодействия на гипотезу Полинга о вырождении протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, в гексагональном льде. Показано, что при условии выполнения правил льда происходит значительное сокращение вкладов в энергию основного состояния от следующих за ближайшими соседями. Зависимость энергии основного состояния от квазиимпульса перестает изменяться при учете более, чем ста примитивных ячеек в каждом направлении, конечная амплитуда изменения энергии порядка 70 К. Анализ приводит к выводу о невозможности протонного упорядочения в гексагональном льде с элементарной ячейкой кислородной подрешетки. Однако он не исключает протонного упорядочения с более сложной ячейкой или упорядочения, вызванного искажением гексагональной кислородной решетки.

DOI: 10.7868/S0370274X18080106

**Введение.** Водяной лед является одним из самых необычных веществ, а его физические свойства представляют существенный интерес для различных областей деятельности человека. Особенности физических свойств льда обусловлены сочетанием жесткой, упорядоченной кислородной и подвижной, неупорядоченной протонной подрешетки. Это сочетание придает льду промежуточное положение между упорядоченными и неупорядоченными структурами, между твердыми телами и жидкостями. Физика льда в значительной степени основана на двух правилах льда, регулирующих распределение протонов по водородным связям. На каждой водородной связи для протонов имеется две позиции, и протоны размещены по ним согласно двум правилам: (i) два протона близки каждого иона кислорода, (ii) один протон на каждой водородной связи [1]. Согласно гипотезе Полинга все протонные конфигурации, удовлетворяющие правилам льда, называемые также конфигурациями Бернала–Фаулера, имеют в точности одинаковую энергию [2]. Эта удивительная гипотеза, означает экспоненциальное вырождение основного состояния протонной системы льда, т.е. наличие ненулевой остаточной энтропии льда, что нарушает третий закон термодинамики. Тем не менее, гипотеза Полинга согласуется с экспериментальными измерениями остаточной энтропии [3] и с прямыми эксперимента-

ми по исследованию структуры протонной решетки методом рассеяния нейтронов [4]. Гипотеза Полинга лежит в основе современной модели льда, теоретические следствия которой согласуются с многочисленными экспериментами [5].

Одним из авторов этой статьи для объяснения правил льда и гипотезы Полинга была предложена модель, основанная на учете кулоновского взаимодействия между протонами [6]. Гамильтониан модели включал дипольное взаимодействие между диполями водородных связей, размещенных в серединах водородных связей, а правила льда и гипотеза Полинга следовали из геометрической фрустрации этой решетки при взаимодействии только ближайших диполей. Однако дипольное взаимодействие убывает с расстоянием очень медленно, а учет вторых ближайших соседей уже нарушает вырождение конфигураций Бернала–Фаулера. По этой причине применение приближения ближайших соседей в работе [6] для объяснения гипотезы Полинга выглядело необоснованным.

Широкое распространение получила точка зрения, что дальнедействующее взаимодействие нарушает вырождение, способно выделить упорядоченное состояние с наименьшей энергией и привести к фазовому переходу, но времена релаксации протонной подсистемы при температуре такого перехода значительно превышают время эксперимента. Чтобы образец льда перешел в упорядоченное со-

<sup>1)</sup>e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

стояние необходимо ввести примеси, уменьшающие время релаксации, и очень медленно охлаждать образец. Этим способом в работе [7] был обнаружен фазовый переход в ферроэлектрическое состояние при температуре 70 К. Обсуждению этого перехода посвящено большое число работ, смотри [5]. Однако наблюдение этого перехода нельзя рассматривать как полный ответ на вопрос, вынесенный в заглавие данной статьи. Действительно, имеются экспериментальные доказательства, что кислородная решетка упорядоченной фазы существенно отличается от гексагональной решетки, это отличие может быть истинной причиной упорядочения протонов.

Важный шаг в понимании гипотезы Полинга был сделан в совершенно другой области физики конденсированного состояния, в физике магнетизма, а именно в физике спинового льда. В работе [8] для понимания физики спинового льда был предложен гамильтониан, учитывающий дипольное взаимодействие магнитных атомов, который отличается от гамильтониана работы [6] для водяного льда только формальными обозначениями, что послужило основанием для широкой теоретической аналогии между спиновым и обыкновенным льдом. Авторы работы [9] численно исследуя возможные типы упорядочения в спиновом льде с учетом взаимодействия удаленных соседей, обнаружили сильное сокращение вкладов от взаимодействия удаленных соседей. Математически это проявлялось в том, что наименьшее собственное значение фурье-образа матрицы взаимодействия при учете удаленных соседей становилось слабо зависимым от квазиимпульса. Причем это свойство выполнялось только, если при расчете фурье-образа матрицы взаимодействия учитывалось достаточно большое число соседей. Наконец, в работе [10] было показано аналитически, почему в спиновом льде при условии выполнения правил льда происходит такое сильное сокращение. Тем не менее, результаты работ [9, 10] не могут быть непосредственно применимы к гексагональному льду. Действительно, псевдоспиновая решетка гексагонального льда образована серединами связей гексагонального алмаза, тогда как в спиновом льде она образована серединами связей кубического алмаза (решетка пирохлора). Эти две решетки топологически идентичны в отношении ближайших соседей, но отличаются в отношении соседей уже второй координационной сферы. В гексагональном льде существует выделенное направление, гексагональная ось, которого нет в кубическом льде.

Целью данной работы является изучение вопроса о выполнении правил льда и гипотезы Полинга именно в гексагональной модификации льда. Мы также

обсудим вопрос о реализации и возможной природе ферроэлектрического фазового перехода, впервые обнаруженного в работе [7].

**Метод расчета и основные уравнения.** Для исследования мы будем использовать дипольный гамильтониан, который можно записать в следующей форме [6, 9]:

$$H = \sum_{i\alpha, j\beta} J_{i\alpha, j\beta} \sigma_{i\alpha} \sigma_{j\beta} = \quad (1)$$

$$= J_0 \sum_{i\alpha, j\beta} \frac{(\hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{e}}_\beta) - 3(\hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i\alpha, j\beta})(\hat{\mathbf{e}}_\beta \cdot \hat{\mathbf{R}}_{i\alpha, j\beta})}{(R_{i\alpha, j\beta}/R_{nn})^3} \sigma_{i\alpha} \sigma_{j\beta}.$$

Здесь  $J_{i\alpha, j\beta}$  – константа взаимодействия между диполями связей  $i\alpha$  и  $j\beta$ , где  $i$  – номер ячейки,  $\alpha$  – номер в ячейке. Псевдоспиновые переменные, равные  $\sigma_{i\alpha} = \pm 1$ , описывают два возможных положения протона на водородной связи. Единичные векторы  $\hat{\mathbf{e}}_\alpha$  направлены по водородным связям и приведены в дополнении,  $\mathbf{R}_{i\alpha, j\beta}$  – радиус вектор от точки  $i\alpha$  к точке  $j\beta$ , другие величины определяются соотношениями

$$J_0 = \frac{b^2 e^2}{\varepsilon_\infty R_{nn}^3} \approx 0.05 \text{ эВ},$$

$$R_{i\alpha, j\beta} = |\mathbf{R}_{i\alpha, j\beta}|, \quad \hat{\mathbf{R}}_{i\alpha, j\beta} = \mathbf{R}_{i\alpha, j\beta}/R_{i\alpha, j\beta}, \quad (2)$$

где  $b = 0.38 \text{ \AA}$  – половина расстояния между двумя позициями протона на водородной связи,  $\varepsilon_\infty = 3.2$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость льда.

Задача заключается в нахождении протонной конфигурации  $\{\sigma_{i\alpha}\}$  с наименьшей энергией. Непосредственного перебор всех возможных конфигураций Бернала–Фаулера невозможен, так как его сложность возрастает с размером системы экспоненциально. Причиной такой сложности задачи являются целочисленные ограничения на значения каждого псевдоспина  $\sigma_{i\alpha}^2 = 1$ . Значительно менее трудоемкий способ минимизации энергии был предложен Латтинджером и Тиссой [11]. В этом способе система целочисленных ограничений на каждый псевдоспин, заменяется одним условием

$$\sum_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2 = N. \quad (3)$$

Переходя к представлению Фурье

$$\sigma_\alpha(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_i \sigma_{\alpha i} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\alpha i}},$$

$$\sigma_{\alpha i} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} \sigma_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\alpha i}}, \quad (4)$$

мы получаем выражение для гамильтониана в виде

$$H = \sum_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta}(\mathbf{q})\sigma_{\alpha}(\mathbf{q})\sigma_{\beta}(-\mathbf{q}). \quad (5)$$

Как показано в [11, 12], для нахождения конфигурации псевдоспинов с минимальной энергией следует найти минимальное собственное значение  $\lambda_{\min}(\mathbf{q})$  фурье-образа матрицы взаимодействия

$$J_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{(\mathbf{R}_{i\alpha,j\beta})} J_{i\alpha,j\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{i\alpha,j\beta}} \quad (6)$$

и затем найти его минимум по квазиимпульсу  $\mathbf{q}$ . При этом локальные условия  $\sigma_{i\alpha}^2 = 1$  можно восстановить, ограничиваясь только отдельными точками зоны Бриллюэна, для которых условие целочисленности выполняется для каждого спина. Для использования метода Латтинжера–Тиссы мы будем рассчитывать фурье-образ матрицы взаимодействия (4) дипольного взаимодействия (1) численно с учетом различного числа координационных сфер. Точнее, мы будем брать кластер достаточно большого размера, и будем учитывать взаимодействие между диполями с расстоянием  $R_{i\alpha,j\beta}/R_{nn} \leq N$ , где параметр  $N$  будет меняться от значения  $N = 1$  до  $N = 1000$ .

**Результаты и обсуждение.** На приведенных ниже рисунках собственные значения измеряются в  $J_0 = 0.057$  эВ. На рис. 1 изображен график собственных значений  $\lambda(\mathbf{q})$  при учете только ближайших соседей (а) и с учетом вторых ближайших соседей.

Из рис. 1а видно, что все собственные значения разбились на две группы. Четыре вырожденных, минимальных собственных значений не зависят от квазиимпульса, т.е. соответствующие зоны являются плоскими. Такой вид зон соответствует вырождению конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, то есть гипотезе Полинга. Подчеркнем, что не все линейные комбинации, полученные из состояний этих зон, являются конфигурациями Бернала–Фаулера. Действительно, произвольные линейные комбинации не удовлетворяют локальным условиям целых значений псевдоспинов. Но среди этих линейных комбинаций есть и конфигурации Бернала–Фаулера. Вопрос о том, какой конкретный вид имеют эти комбинации, чтобы быть конфигурациями Бернала–Фаулера, выходит за рамки данной работы. Четыре верхних зоны имеют заметную дисперсию, причем одна из них касается при нулевом квазиимпульсе,  $\mathbf{q} = 0$ , группы нижних плоских зон. Если бы эта зона была единственной, то можно было бы прийти к выводу о существовании упорядоченного, ферроэлектрического состояния. Однако точно такую же энергию имеет бесконечное число неупорядоченных конфигураций,

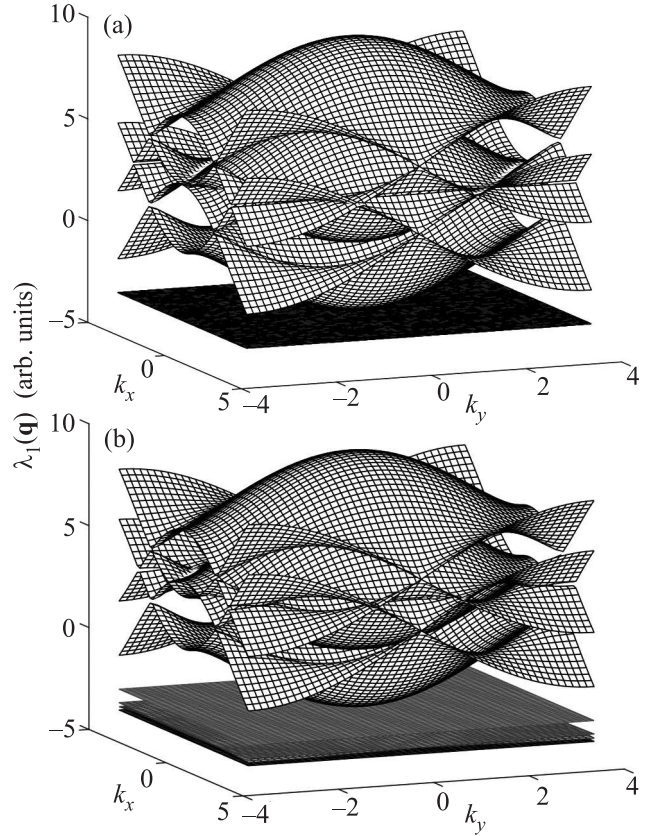


Рис. 1. Собственные значения фурье-образа матрицы взаимодействия как функции квазиимпульса: (а) – при радиусе отсечения 0.51 (только ближайшие соседи), справа (б) – при радиусе отсечения 1.51 (несколько координационных сфер)

которые можно рассматривать как линейные комбинации состояний плоских зон. Именно в этом заключается причина отсутствия перехода ферроэлектрического состояния в приближении ближайших соседей. Как видно из рис. 1б включение взаимодействия нескольких следующих за ближайшими соседями нарушает плоский характер зон нижней группы: характерный масштаб изменения энергии в этих зонах равен примерно  $1 \cdot 0.057$  эВ  $\approx 660$  К. Кажется бы, можно ожидать упорядоченного состояния при температурах, сравнимых с этой величиной. Однако из рисунка видно, что главный вклад в это изменение энергии – это ее рост в центре зоны. Таким образом, с учетом нескольких координационных сфер ферроэлектрическое состояние с  $\mathbf{q} = 0$  тем более невероятно.

На рис. 2 приведено поведение минимального собственного значения с учетом ближайших и вторых ближайших соседей. На рис. 2а плоская зона вырождена 4-хкратно, а на рис. 2б это вырождение

снимается, зона расщепляется, но минимальное собственное значение по-прежнему не зависит от квазиимпульса. Это означает, что взаимодействие только между вторыми соседями не полностью снимает вырождение.

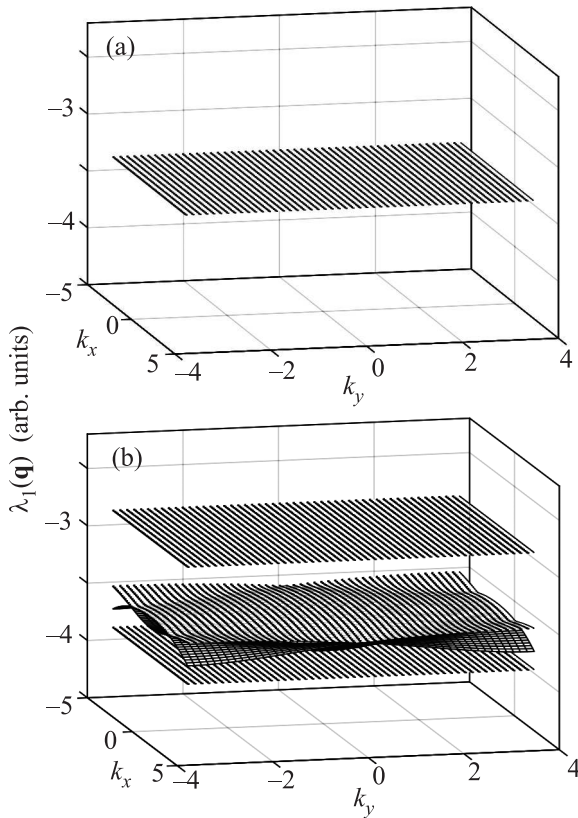


Рис. 2. Минимальное собственное значение фурье-образа матрицы взаимодействия как функции квазиимпульса, (a) – только ближайшие соседи, (b) – с учетом вторых ближайших соседей

На рис. 3а, б приведены аналогичные зависимости для кластера размером  $2N+1$  вдоль каждого элементарного вектора при параметре  $N = 10, 100$ . Из этих рисунков явно видно, что появилась дисперсия, которая на рис. 3б несколько меньше. Как показывает тщательный анализ, вид зависимости  $\lambda_{\min}(\mathbf{q})$  практически перестает изменяться, начиная со значений  $N = 100$ . В центре зоны Бриллюэна имеется максимум, ширина которого уменьшается с увеличением  $N$  (единственный эффект увеличения числа учитываемых соседей). Такое поведение центрального пика, вероятно, связано с дальнедействующим характером дипольного взаимодействия. Из рис. 3 видно, что значение величины дисперсии, исключая максимум в центре, около  $0.2 \cdot 0.057 \text{ эВ} \approx 130 \text{ К}$ , имеет порядок величины температуры фазового перехода, наблюда-

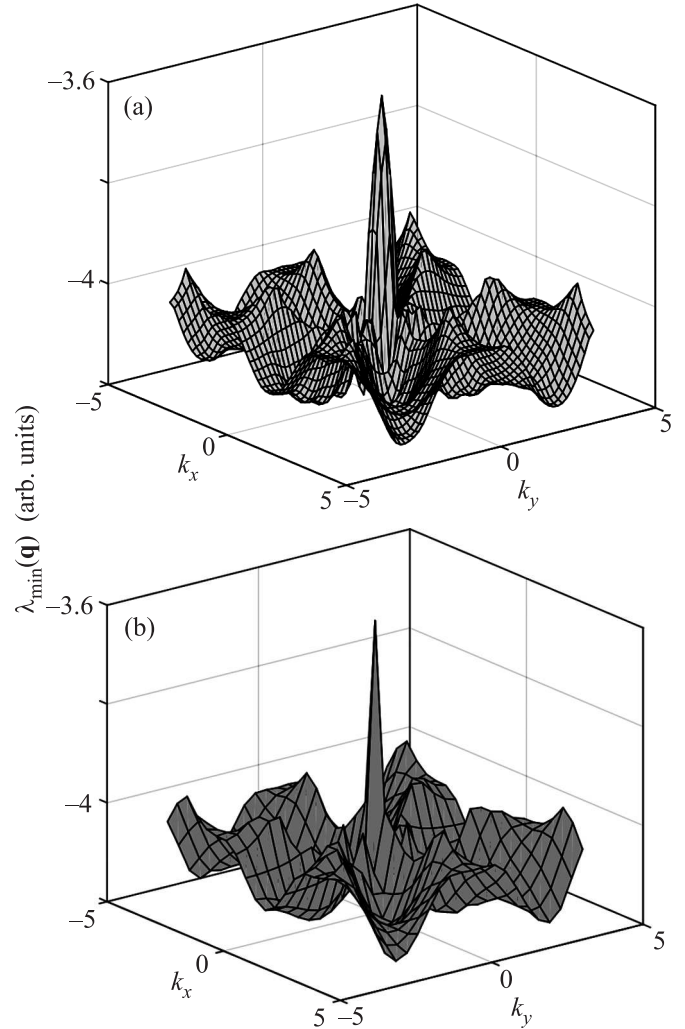


Рис. 3. Минимальное собственное значение фурье-образа матрицы взаимодействия как функции квазиимпульса: (a) –  $N = 10$ , (b) –  $N = 100$

емого в работе [7]. Это означает, что последний переход вполне реален, но он обязательно связан с упорядочением при  $\mathbf{q} \neq 0$ , т.е. это переход в состояние с большей элементарной ячейкой, чем элементарная ячейка кислородной решетки гексагонального льда без искажений. Вполне вероятно, что потенциально возможное упорядочение протонов приводит к некоторому искажению кислородной подрешетки и, например, к удвоению элементарной ячейки. Также из анализа этих рисунков видно наличие нескольких локальных минимумов, близких к абсолютному минимуму. К тому же эти минимумы разделены энергетическими барьерами. Все это затрудняет наблюдение, потенциально возможного протонного упорядочения. Экспериментально, это должно выглядеть так, как будто только часть образца переходит в упорядоченное по протонам состояние.

Для построения трехмерных графиков требуются расчеты для большого числа точек в зоне Бриллюэна. Гораздо меньшее число точек требуется для построения зависимости энергии от квазиимпульса вдоль определенных направлений в зоне Бриллюэна (смотри дополнение). Это дает возможность учесть в вычислениях значительно большее число соседей и детальнее исследовать поведение энергии в окрестности  $\Gamma$ -точки. На рис. 4а, б приведены зависимости собственных значений от квазиимпульса для стандартного пути КМГК в зоне Бриллюэна гексагональной решетки при значении  $n = 10, 100$ .

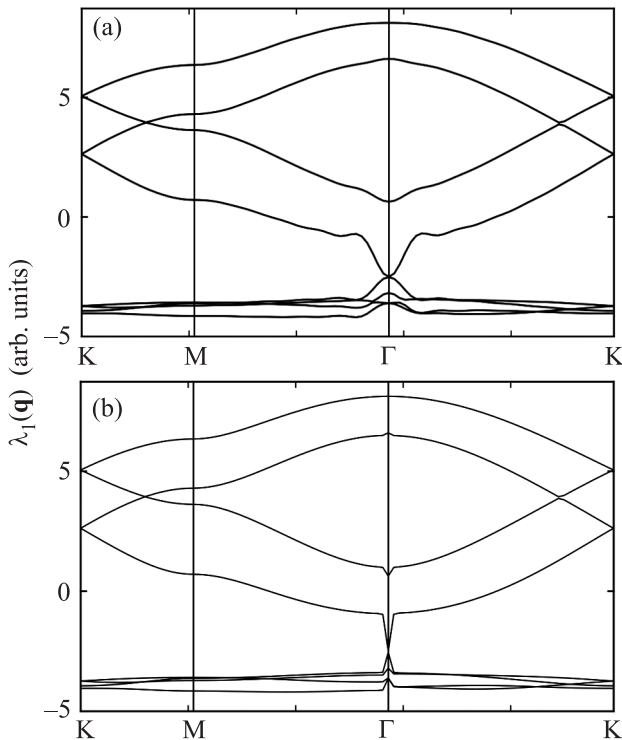


Рис. 4. Зависимость собственных значений матрицы взаимодействия от квазиимпульса для пути КМГК для  $N = 10$  (а) и  $N = 100$  (б)

Из рисунка видно, что увеличение числа соседей сказывается главным образом на поведении вблизи  $\Gamma$ -точки, максимум нижней группы собственных значений становится более узким. Как явно видно из этого рисунка, минимальное имеет очень незначительное отклонение от плоской зоны. Это соответствует слабому нарушению гипотезы Полинга. Малая величина нарушения вырождения является следствием взаимного сокращения различных слагаемых при расчете фурье-образа матрицы взаимодействия. В этом отношении наш результат совпадает с [10].

**Закключение.** Перечислим основные результаты работы. Во-первых, для гексагонального льда, также как и для кубического льда, происходит значи-

тельное сокращение вкладов от взаимодействия удаленных соседей. Во-вторых, сокращение не является полным. В-третьих, в гексагональном льде нарушение вырождения порядка 70 К, при этом абсолютный минимум энергии лежит при ненулевом значении волнового вектора  $\mathbf{q} \neq 0$ . Это означает, что если упорядочение и возможно, то оно происходит с увеличенной примитивной ячейкой. В четвертых, наличие большого числа минимумов (смотри рис. 2) с энергией, близкой к энергии абсолютного минимума, делает предположительное упорядочение трудно наблюдаемым и эффективно неполным. Для определения типа упорядочения нужны более детальные расчеты (поиск абсолютного минимума по зоне Бриллюэна).

В приложении, приведены рисунки элементарной ячейки гексагонального льда, соответствующей зоны Бриллюэна, и выражения для базисных векторов псевдоспинов.

Авторы выражают благодарность А.В. Ключеву, В.В. Сеницыну за обсуждения и помощь в работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант # 17-02-00512.

**Приложение.** На рис. 5 изображены элементарная ячейка гексагонального льда и зона Бриллюэна для гексагональной решетки. Примитивные вектора трансляций даются выражениями (7), а примитивные вектора обратной решетки формулами (8):

$$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (1/2, \sqrt{3}/2, 0) \quad (7)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, 2\sqrt{2}/3),$$

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi(1, -1/\sqrt{3}, 0) \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi(0, 2/\sqrt{3}, 0) \quad (8)$$

$$\mathbf{g}_3 = 2\pi(0, 0, \sqrt{3}/2\sqrt{2})$$

Единичные векторы вдоль водородных связей  $\hat{\mathbf{e}}_\alpha$  даются формулами (8). Векторы для индексов 1–4 направлены из ионов кислорода типа О1 вдоль в середине связей, помеченные как 1–4, для индексов 5–8 из ионов кислорода типа О2 в середины связей, помеченные как 5–8 соответственно

$$\hat{\mathbf{e}}_1 = \left( -\sqrt{2/3}, \sqrt{2/3}, 1/3 \right)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_2 = \left( 0, -2\sqrt{2}/3, 1/3 \right)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_3 = \left( \sqrt{2/3}, \sqrt{2/3}, 1/3 \right)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_4 = \left( 0, 0, -1 \right)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_5 = \left( \sqrt{2/3}, -\sqrt{2}/3, 1/3 \right)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_6 = \left( 0, 2\sqrt{2}/3, 1/3 \right)$$



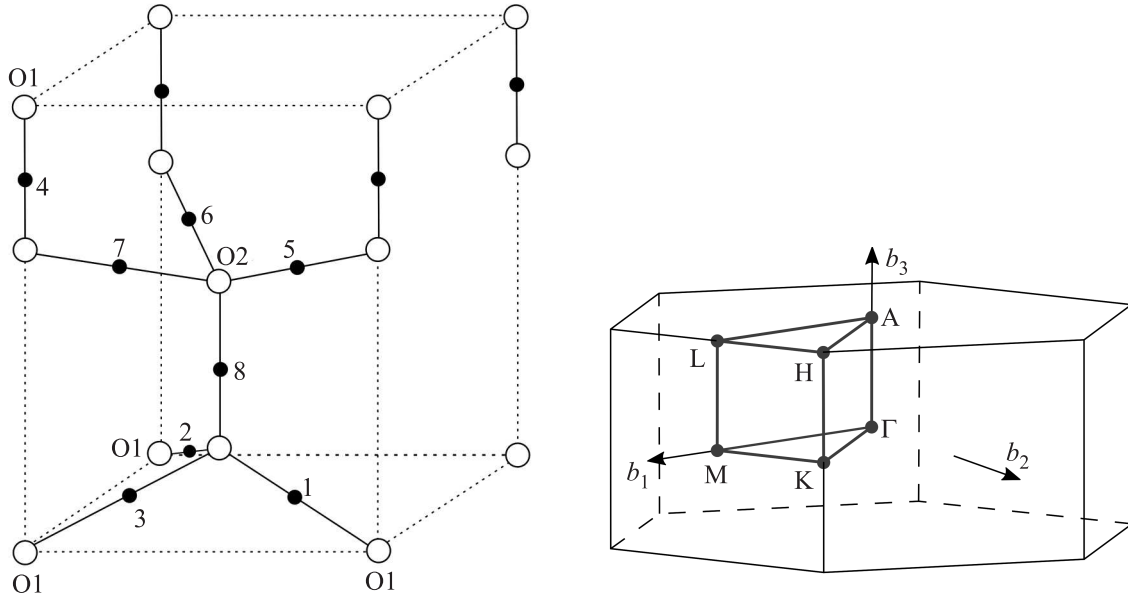


Рис. 5. Элементарная ячейка гексагонального льда (слева) и зона Бриллюэна гексагональной решетки. Светлые кружки – ионы кислорода, темные – псевдоспины, находятся в серединах водородных связей

$$\hat{e}_7 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} -\sqrt{2/3}, & -\sqrt{2/3}, & 1/3 \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}_8 = \begin{pmatrix} 0, & 0, & -1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Положения псевдоспинов в элементарной ячейке (темные кружки на рисунке) даются векторами (10):

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} -1, & 1/\sqrt{3}, & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_2 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0, & -2/\sqrt{3}, & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_3 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1, & 1/\sqrt{3}, & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_4 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0, & 0, & -3/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_5 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3, & 1/\sqrt{3}, & 9/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_6 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2, & 4/\sqrt{3}, & 9/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_7 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1, & 1/\sqrt{3}, & 9/\sqrt{6} \end{pmatrix} \\ \tau_8 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2, & 2/\sqrt{3}, & 5/\sqrt{6} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10)$$

1. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
2. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
3. W. F. Giaque and J. W. Stout, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1144 (1936).
4. E. O. Wollan, W. L. Davidson, and C. G. Schull, *Phys. Rev.* **75**, 1348 (1949).
5. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, N.Y. (1999).
6. I. A. Ryzhkin, *Solid State Commun.* **52**, 49 (1984).
7. S. Kawada, *J. Phys. Soc. of Japan* **32**, 1442 (1972).
8. B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3430 (2000).
9. M. J. P. Gingras and B. C. den Hertog, *Can. J. Phys.* **79**, 1339 (2001).
10. S. V. Isakov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217201 (2005).
11. J. M. Luttinger and L. Tisza, *Phys. Rev.* **70**, 954 (1946).
12. Z. Friedman and J. Felsteiner, *Phil. Mag.* **29**, 957 (2006).