

## Электрические свойства льда как функции давления

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

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

\* Акционерное общество “Группа компаний ИнЭнерджи”, 111524 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 2020 г.

После переработки 20 сентября 2020 г.

Принята к публикации 28 сентября 2020 г.

В работе теоретически исследуется зависимость протонной проводимости водяного льда от давления. Показано, что уменьшение длины водородной связи приводит к уменьшению энергии образования ионных дефектов и к возрастанию энергии образования дефектов связей. В результате парциальная проводимость ионных дефектов, которая определяет статическую проводимость льда, возрастает, а парциальная проводимость дефектов связей, определяющая высокочастотную проводимость льда, падает. При некотором давлении, происходит кроссовер основных и неосновных носителей тока, парциальные проводимости ионных дефектов и дефектов связей сравниваются, при этом статическая проводимость льда достигает максимума, а диэлектрическая проницаемость льда достигает минимума. При дальнейшем росте давления статическая проводимость льда будет определяться парциальной проводимостью дефектов связей и будет уменьшаться, а высокочастотная проводимость парциальной проводимостью ионных дефектов и будет увеличиваться. Даны численные оценки давления, при котором происходит кроссовер, оценки максимума протонной проводимости и минимума диэлектрической проницаемости, обсуждается сравнение с экспериментальными результатами.

DOI: 10.31857/S1234567820200124

**1. Введение.** Вода и ее твердая фаза – лед является, вероятно, самым распространенным, необычным и важным из окружающих нас веществ. Электрические свойства льда, в частности, протонная проводимость, определяют многие физические процессы с его участием: перенос заряда, адгезию льда к твердым подложкам и так далее. В последнее время стало очень актуальным направлением исследований – поиск состояний льда и воды с высокой протонной проводимостью: к ним относятся исследования воды и льда, ограниченных в наноканалах, а также исследования этих объектов при высоком давлении. В данной работе мы теоретически исследуем зависимость протонной проводимости льда от приложенного давления в той области давлений, в которой сохраняются правила льда. В этой области давлений существенно не меняется структура кислородной подрешетки, т.е. сохраняется тетраэдрическая структура водородных связей. Кроме того, давление и температура не настолько высоки, чтобы в системе произошел суперионный переход.

Эти ограничения позволяют нам для описания проводимости льда использовать модель Бернала–Фаулера–Полинга [1, 2] и теорию протонной про-

водимости Жаккара [3, 4], первоначально разработанные для гексагонального льда  $I_h$ . Однако следует отметить, что с небольшими изменениями их можно использовать для исследования всех модификаций льда, в которых имеют место правила льда, энергетическое вырождение протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, и протонный беспорядок. В частности, для исследования  $I_c$  и льда VII.

В следующем разделе 2 мы опишем основные положения теории Бернала–Фаулера–Полинга и теорию Жаккара в той мере, в которой необходимо для понимания результатов нашей работы. В разделе 3 мы рассмотрим поведение статической протонной проводимости и диэлектрической проницаемости как функций давления, точнее, как функций длины водородной связи. Мы покажем, что статическая проводимость с ростом давления сначала возрастает, проходит через максимум, и затем начинает убывать, тогда как диэлектрическая проницаемость имеет минимум. Максимальное значение статической проводимости и минимальное значение диэлектрической проницаемости имеет место при условии равенства парциальных проводимостей основных носителей (дефектов связей) и неосновных носителей (ионных дефектов), для более точного усло-

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

вия см. раздел 3. При этом условии происходит смена роли носителей, при более высоких давлениях основными носителями будут ионные дефекты, а неосновными – дефекты связей. По этой причине мы будем называть этот процесс кроссовером проводимостей. В этом же разделе будут приведены численные оценки давления, при котором происходит кроссовер, оценки максимальной протонной проводимости, минимальной диэлектрической проницаемости. В последнем разделе 4 мы опишем, как по длине водородной связи оценить необходимое давление, обсудим применимость нашего подхода к различным модификациям льда, сравним полученные результаты с экспериментом и оценим квантовые эффекты, роль которых возрастает с уменьшением длины водородной связи.

## 2. Описание модели и основные уравнения.

Электрические свойства водяного льда уникальны: он одновременно обладает свойствами диэлектриков, в которых заряды являются связанными, и свойствами проводников, в которых заряды являются свободными. Точнее, для льда невозможно однозначно провести традиционное для электродинамики сплошных сред различие между связанными и свободными зарядами.

Пояснить высказанное утверждение можно следующим способом. Решетка льда состоит из двух существенно различающихся подсистем: твердой, упорядоченной подрешетки ионов кислорода и сравнительно подвижной, частично неупорядоченной подрешетки протонов. Атомная решетка самой распространенной, гексагональной модификации льда, состоит из ионов кислорода, образующих решетку типа вюрцита, и протонов, которые распределены по водородным связям в соответствии с правилами льда: (1) два протона вблизи каждого иона кислорода и (2) один протон на каждой водородной связи. При выполнении правил льда протонная подрешетка является замороженной, так как невозможны никакие перескоки протонов без нарушений правил льда. Следовательно, невозможна никакая электрическая релаксация или движение заряженных ионов во внешнем электрическом поле.

При конечных температурах во льду имеются нарушения правил льда: ионные дефекты, нарушения первого правила льда, и дефекты связей, нарушения второго правила льда, которые показаны на рис. 1, 2 [5–7]. Из рисунков виден механизм образования дефектов, а также механизм их движения. Важно отметить, что движение дефектов изменяет состояние водородных связей на пройденном пути. Также нетрудно видеть, что происходит и перемещение за-

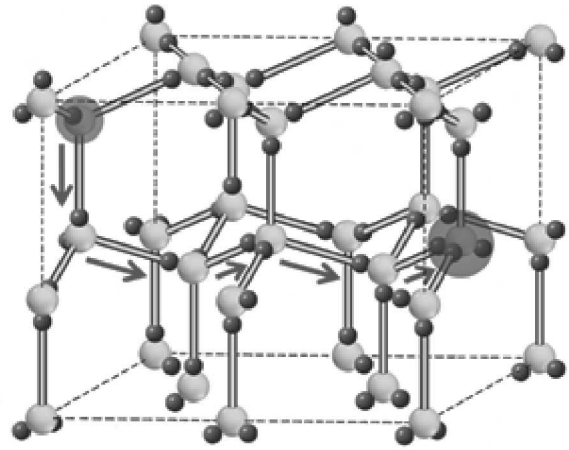


Рис. 1. Образование и движение ионных дефектов (кислородные вершины с тремя и одним протоном вблизи, нарушение первого правила льда)

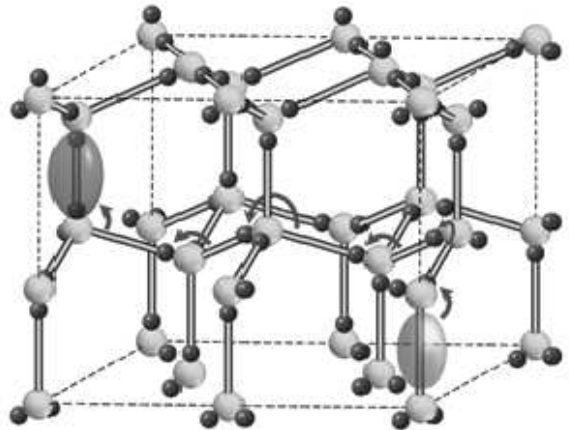


Рис. 2. Образование и движение дефектов связей (водородные связи с двумя и нулем протонов, нарушение второго правила льда)

ряда на макроскопические расстояния, что является признаком свободных зарядов. В частности, перемещение по некоторому пути одного  $\text{H}_3\text{O}^+$ -дефектов и по тому же пути одного  $D$ -дефекта эквивалентно перемещению одного протона. Данный механизм перемещения заряда обычно называют механизмом Гроттхуса [8–10], и наиболее ярко он реализуется именно в водяном льде. Еще раз повторим, что перескоки  $D$ -дефектов являются вращениями молекул воды, т.е. движениями связанных зарядов, но и перескоки протонов вдоль водородных связей также являются движениями связанных зарядов, так как протоны остаются на своих связях. Но в результате комбинации двух движений связанных зарядов про-

исходит перемещение протона на макроскопические расстояния, т.е. свободное движение зарядов. Именно в этом состоит условность или невозможность разделения зарядов на свободные и связанные заряды.

Отметим также, что изображенные на рис. 1, 2 дефекты обладают эффективными зарядами, при их движении происходит и перемещение заряда, и возникновение поляризации. Эти дефекты можно рассматривать как классические квазичастицы, делающие возможной электрическую релаксацию во внешнем электрическом поле.

Теперь опишем качественно, что произойдет с атомной структурой льда при включении внешнего поля. При обычных условиях наибольшей парциальной проводимостью обладают дефекты связей. Поэтому при включении поля они быстро перемещаются, и как видно из рис. 2, поляризуют водородные связи. Но повторное их движение по пройденным связям становится невозможным. То есть в решетке возникает некоторая поляризация, как в обычном диэлектрике. Однако, в такой поляризованной решетке по указанным путям могут двигаться ионные дефекты того же знака, которые переносят заряд и восстанавливают исходную ориентацию связей (см. рис. 1). Далее водородные связи снова быстро поляризуются движением дефектов связей. В результате лед будет обладать некоторой поляризацией как обычный диэлектрик, и проводить протонный ток, т.е. быть протонным проводником. Теория описанного процесса электрической релаксации была построена Жаккаром, и она включает следующие уравнения, которые приведены в обозначениях работ [11, 12]

$$\mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k} (e_k \mathbf{E} - \eta_k \Phi \boldsymbol{\Omega}), \quad (1)$$

$$\boldsymbol{\Omega}(t) = \int_0^t \eta_k \mathbf{j}_k(t') dt'. \quad (2)$$

Первое уравнение дает плотности потоков дефектов, возникающих под действием электрического поля  $\mathbf{E}$  и конфигурационного вектора  $\boldsymbol{\Omega}$ , который характеризует поляризацию водородных связей и который сам возникает в результате потоков дефектов, смотри второе уравнение. Индекс  $k = 1 \div 4$  нумерует дефекты типов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $D$ ,  $L$  соответственно, эффективные заряды дефектов выражаются через заряд протона следующими соотношениями  $e_k = 0.62e$ ,  $-0.62e$ ,  $0.38e$ ,  $-0.38e$ . Дефекты также характеризуются парциальными проводимостями  $\sigma_k = |e_k| \mu_k n_{k0}$ , где  $\mu_k$ ,  $n_{k0}$  – подвижности и равновесные концентрации дефектов. Величины  $\eta_k = +1, -1, -1, +1$  описывают тип поляризации водородных связей при дви-

жении в определенном направлении, а величина  $\Phi$  равна  $\Phi = 8r_{OO}k_B T/\sqrt{3}$ ,  $r_{OO}$  – длина водородной связи. Величина  $\Phi$  рассчитана в работе [13], и она описывает уменьшение энтропии протонной подсистемы при возникновении упорядоченности, описываемой вектором  $\boldsymbol{\Omega}$ .

Из второго уравнения видно, что конфигурационный вектор определяется потоками во все предыдущие моменты времени, т.е. в системе имеется своеобразная память, которая в конечном итоге и приводит к Дебаевской зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости от частоты. Чтобы получить эту зависимость надо перейти в представление Фурье по времени, исключить конфигурационный вектор с помощью Фурье-образа уравнения (2) и выразить плотность электрического тока только через электрическое поле, и тем самым найти проводимость или обобщенную диэлектрическую проницаемость системы. Опуская простые выкладки, приведем конечные выражения для статической проводимости и диэлектрической проницаемости

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{e_1^2/(\sigma_1 + \sigma_2) + e_3^2/(\sigma_3 + \sigma_4)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{\Phi} \times \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2 / \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right)^2, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_\infty = 3.2$  – высокочастотная проницаемость льда.

В обычных условиях  $\sigma_1 + \sigma_2 \ll \sigma_3 + \sigma_4$ , и тогда статическая проводимость определяется носителями с меньшей парциальной проводимостью, а диэлектрическая проницаемость определяется носителями с большей парциальной проводимостью

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{e_1^2} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (5)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + 4\pi e_3^2 / \Phi. \quad (6)$$

Численные оценки показывают, что для чистого льда без давления и при температуре 253 К статическая проводимость порядка  $10^{-11}$  См/м, а относительная диэлектрическая проницаемость около 97. Стоит также отметить, что носители с большей парциальной проводимостью определяют время релаксации или характерную частоту, разделяющую низкие и высокие частоты.

**3. Электрические свойства как функции давления.** Приложенное внешнее давление может кардинально изменить соотношение между парциальными проводимостями. Действительно, с ростом

давления уменьшается длина водородной связи  $r_{OO}$ . Если при этом давление не настолько высоко, чтобы изменить структуру молекулы воды, т.е. расстояние между ионом кислорода и ближайшим протоном  $r_{OH}$ , то можно считать, что давление уменьшает только расстояние между двумя возможными позициями протона на водородной связи  $b = r_{OO} - 2r_{OH}$ . В качестве обоснования данного предположения заметим, что энергия водородной связи много меньше энергии связи молекулы воды. Далее, энергия рождения пары ионных дефектов уменьшается при уменьшении параметра  $b$ , а энергия рождения пары дефектов связей растет. Следовательно, очень быстро возрастает концентрация и парциальная проводимость ионных дефектов, а также уменьшается концентрация и парциальная проводимость дефектов связей. С ростом давления возможно любое соотношение между парциальными проводимостями, что согласно формулам (3), (4) отражается на проводимости и диэлектрической проницаемости.

Определим более точно понятие энергии рождения пар дефектов. Существует два подхода к определению энергии рождения пар дефектов, условно назовем их как модели с короткодействующим и далекодействующим взаимодействием. В первом подходе пары дефектов, разделенных минимальным расстоянием, рождаются из основного состояния в результате одного прыжка протона вдоль связи (ионные дефекты) и прыжка протона со связи на связь (дефекты связей), как показано на рис. 1, 2. Далее дефекты считаются невзаимодействующими, и их дальнейшее движение не приводит к повышению энергии. Такой подход характерен для простой модели электрических свойств льда [7].

Ясно, что в этом подходе пренебрегается энергией взаимодействия близко расположенных заряженных дефектов. В действительности дефекты обладают эффективными зарядами, и существует энергия кулоновского взаимодействия между рожденными дефектами. Чтобы дефекты можно было считать независимыми, они должны быть удалены на достаточно большое расстояние, при котором кулоновским взаимодействием можно пренебречь. Фактически это расстояние должно быть больше длины экранирования кулоновского взаимодействия, причем последняя зависит от концентрации дефектов. При таком подходе энергия образования пары дефектов есть сумма энергий образования пары дефектов на минимальном расстоянии и энергии разделения на расстояние, превышающее длину экранирования. Такой подход мы называем моделью с далекодействующим взаимодействием, и он использовался в работе [14]

для описания разрушения правил льда с ростом температуры. В данном разделе мы опишем изменение электрических свойств льда в рамках обеих моделей.

В модели с короткодействующим взаимодействием зависимость энергий образования пар ионных дефектов и дефектов связей от длины водородной связи можно записать в следующем виде:

$$E_{12} = C_{12} \frac{(r_{OO} - 2r_{OH})^2}{r_{OO}^3},$$

$$E_{34} = \frac{C_{34}}{(r_{OO} - 2r_{OH})}. \quad (7)$$

Константы  $C_{12}$ ,  $C_{34}$  можно определить из энергии активации пар при нормальных условиях, которые равны 1.40, 0.68 эВ для ионных дефектов и дефектов связей [7]. Первая формула следует из работы [15], согласно которой энергия образования пары ионных дефектов пропорциональна энергии кулоновского взаимодействия двух диполей смежных водородных связей. При этом величина диполей пропорциональна расстоянию между возможными позициями протонов  $r_{OO} - 2r_{OH}$ , и третья степень в знаменателе соответствует дипольному взаимодействию. Вторая формула соответствует энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов, локализованных в возможных позициях на одной водородной связи. Учитывая, что при нормальных условиях длина водородной связи и расстояние между протоном и ионом кислорода равны  $r_{OO} = 2.76 \text{ \AA}$ ,  $r_{OH} = 1.00 \text{ \AA}$ , мы получаем для констант следующие значения  $C_{12} = 50.96 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}$ ,  $C_{34} = 0.52 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}$ .

Формулы (7) позволяют оценить длину водородной связи и давления, при которых энергии образования ионных дефектов и дефектов связей сравниваются. Нетрудно получить, что это происходит при длине водородной связи около  $r_{OO} \approx 2.55 \text{ \AA}$ . Используя данные работы [16], получаем, что такая длина водородной связи соответствует давлению около 18 ГПа. Более детально зависимость длины водородной связи от давления будет описана в разделе 4. Далее, так как подвижности ионных дефектов выше, чем подвижности дефектов связей, то при этом давлении парциальная проводимость ионных дефектов будет выше, чем парциальная проводимость дефектов связей, т.е. ионные дефекты станут основными носителями. Более точные результаты расчетов на основе формул (3), (4), (7) приведены на рис. 3, 4 (сплошные кривые). При этом мы использовали подвижности из работы [7] для температуры  $T = 253 \text{ K}$  и обычные выражения для равновесных концентраций в виде:

$$n_1 = n_2 = \frac{2}{3}N \exp\left(-\frac{E_{12}}{2kT}\right), \quad (8)$$

$$n_3 = n_4 = 2N \exp\left(-\frac{E_{34}}{2kT}\right),$$

где  $N = 3\sqrt{3}/8r_{OO}^3$  – объемная концентрация молекул воды [12, 17]. Из рисунков 3, 4 видно, что при длине связи около  $r_{OO} \approx 2.55 \text{ \AA}$ , статическая проводимость имеет максимум порядка  $10^{-7} \text{ См/м}$ , а диэлектрическая проницаемость минимум около 3.2, что соответствует качественному рассмотрению, описанному выше. Также напомним, что при этой температуре и без давления статическая проводимость имеет порядок  $10^{-11} \text{ См/м}$ , а диэлектрическая проницаемость около 97. При указанной длине водородной связи сравниваются парциальные проводимости ионных дефектов и дефектов связи. При большей длине водородной связи основными носителями, т.е. носителями с большей парциальной проводимостью, являются дефекты связей, а при меньшей длине основными носителями являются ионные дефекты. Таким образом, при  $r_{OO} \approx 2.55 \text{ \AA}$  происходит кроссовер парциальных проводимостей, обнаруженный впервые при допинге льда растворимыми примесями [7]. Также стоит отметить, что численное значение длины водородной связи, при которой происходит кроссовер, зависит от энергий образования дефектов при нормальных условиях, которые для других модификаций льда могут заметно отличаться.

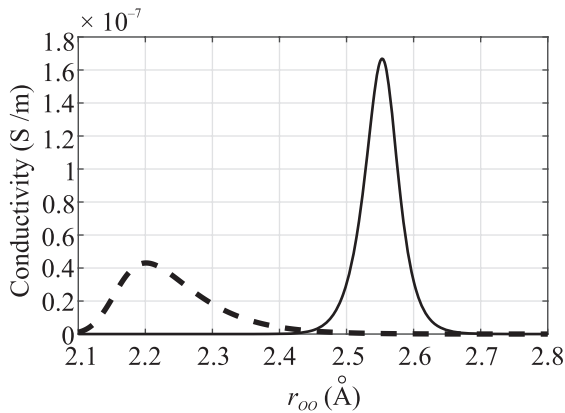


Рис. 3. Статическая проводимость льда как функция длины водородной связи (модель с короткодействием – сплошная кривая, модель с дальнодействием – пунктирная кривая)

Рассмотрим теперь модель с дальнодействующим взаимодействием между заряженными дефектами. В этой модели энергия образования пары свободных дефектов состоит из двух частей: энергии образования пары дефектов на минимальном расстоянии

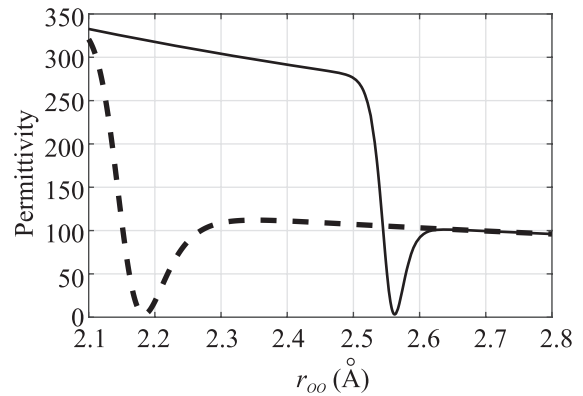


Рис. 4. Относительная диэлектрическая проницаемость льда как функция длины водородной связи (модель с короткодействием – сплошная кривая, модель с дальнодействием – пунктирная кривая)

и энергии разделения зарядов на достаточно большое расстояние. В этом случае зависимость полных энергий образования дефектов от длины водородной связи будет отличаться от формул (7), и даже нельзя пользоваться простыми формулами (8) для концентраций дефектов. Для получения численных результатов в этом случае можно использовать результаты работы [14]. Как показано в этой работе, равновесные концентрации дефектов определяются минимумами свободной энергии как функции концентраций:

$$f(x, y) = E_{12}^1 x + 2E_{34}^1 y + \frac{q_1^2/\varepsilon(a)a}{1 + \kappa a} x + \frac{2q_3^2/\varepsilon(b)b}{1 + \kappa b} +$$

$$+ k_B T \left[ 2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right] +$$

$$+ 2k_B T [2y \ln 2y + (1 - 2y) \ln(1 - 2y)]. \quad (9)$$

Здесь  $x = n_{12}/N$ ,  $y = n_{34}/2N$  – относительные концентрации ионных дефектов и дефектов связей,  $E_{12}^1$ ,  $E_{34}^1$  – энергии образования пар дефектов, разделенных минимальным расстоянием, равны 0.64 и 0.05 эВ соответственно,  $aq = r_{OO}$ ,  $b = \sqrt{2/3}r_{OO}$  – минимальные расстояния для ионных дефектов и дефектов связей,  $\varepsilon(a)$ ,  $\varepsilon(b)$  – значения высокочастотной диэлектрической проницаемости на соответствующих расстояниях. В работе [14] они рассматривались как феноменологические параметры со значениями равными 2.65, 1.45 соответственно (выбраны из условия совпадения с экспериментом). Первые два слагаемых представляют работу по образованию дефектов на минимальном расстоянии, третье и четвертое слагаемые равны работам по разделению дефектов. Знаменатели в них появляются от учета Дебаевской экранировки кулоновского взаимодействия зарядов,

причем обратный Дебаевский радиус определяется формулой

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi N}{k_B T} \left( \frac{q_{12}^2}{\varepsilon(a)} x + 2 \frac{q_{34}^2}{\varepsilon(b)} y \right)}. \quad (10)$$

Последние два слагаемых в формуле (9) представляют энтропийный вклад.

В работе [14] использовалось приближение  $y \gg x$ , и далее определялся минимум свободной энергии по одной переменной  $y$  в зависимости от температуры при фиксированной длине водородной связи. В данной задаче имеется два отличия от задачи, рассмотренной ранее. Во-первых отсутствует условие  $y \gg x$ , при изменении длины водородной связи соотношение между концентрациями может быть любым, т.е. следует искать минимум выражения (9) по двум переменным  $x, y$ . Во-вторых, здесь мы фиксируем температуру и будем искать минимумы для различных длин связей. Это достаточно сложная задача, но она может быть кардинально упрощена. Действительно, как показывает численный анализ, область минимумов функции (9) при выбранной температуре такова, что слагаемыми типа  $\kappa a$ ,  $\kappa b$  в знаменателях можно пренебречь. Физически это допущение означает, что приложение давления не приводит к фазовому переходу в состояние льда с жидкой системой водородных связей [14]. Тогда выражение (9) приобретает более простой, следующий вид

$$\begin{aligned} f(x, y) = & \left( E_{12}^1 + \frac{q_1^2}{\varepsilon(a)a} \right) x + 2 \left( E_{34}^1 + \frac{q_3^2}{\varepsilon(b)b} \right) y + \\ & + k_B \left[ 2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right] + \\ & + 2k_B T [2y \ln 2y + (1 - 2y) \ln(1 - 2y)]. \quad (11) \end{aligned}$$

Коэффициенты перед  $x, y$  в первых двух слагаемых являются энергиями возбуждения пар дефектов, причем они не зависят от самих концентраций. Эта задача фактически, очевидной заменой, совпадает с задачей нахождения концентраций в модели с короткодействующим взаимодействием. Поэтому для концентраций дефектом можно использовать аналоги формул (8). Опуская простые выкладки, приведем сразу зависимости энергий образования, как функции длины водородной связи

$$\begin{aligned} E_{12} &= 23.30 \cdot 10^{-10} \frac{(r_{OO} - 2r_{OH})^2}{r_{OO}^3} + \frac{2.10 \cdot 10^{-10}}{r_{OO}}, \\ E_{34} &= \frac{0.038 \cdot 10^{-10}}{(r_{OO} - 2r_{OH})} + \frac{1.74 \cdot 10^{-10}}{r_{OO}}. \quad (12) \end{aligned}$$

Первые слагаемые в этих формулах равны энергии, затрачиваемой на образование пар дефектов, разделенных минимальным расстоянием, тогда как вторые слагаемые равны энергиям разделения. Коэффициенты также, как и в [14], выбраны так, чтобы при нормальных условиях, при длине связи  $r_{OO} = 2.76 \text{ \AA}$ , полные энергии возбуждения равнялись  $E_{12} = 1.4 \text{ эВ}$  и  $E_{34} = 0.68 \text{ эВ}$  (гексагональный лед). Используя формулы (3), (4), (12) и значения подвижности из монографии [7], мы получаем зависимости статической проводимости и диэлектрической проницаемости, которые изображены на рис. 3, 4 (пунктирные кривые). Из рисунков 3, 4 видно, что кроссовер в этом случае происходит при длине водородной связи, равной  $r_{OO} \approx 2.2 \text{ \AA}$ , что по оценкам соответствует давлениям выше 100 ГПа [16]. Однако, при таких давлениях лед переходит в состояние с симметричной водородной связью, и наше описание электрических свойств льда перестает работать. Резкое уменьшение длины водородной связи, при которой происходит кроссовер в модели с дальнедействием, обусловлено тем, что энергия рождения ионных дефектов и дефектов связей в этом подходе содержит энергию разделения дефектов, вторые слагаемые в формулах (12), которые зависят от длины водородной связи одинаково. В этом случае энергии сравниваются только за счет первых слагаемых в формуле (12), вклад которых заметно меньше.

**4. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом.** В предыдущем разделе была исследована зависимость протонной проводимости и диэлектрической проницаемости от длины водородной связи. Для сравнения полученных результатов с экспериментом необходимо оценить область давлений, соответствующую рассматриваемым длинам связей. Как уже было отмечено выше, грубые оценки показывали, что это область давления от десятков до сотни ГПа. В большей части этой области давлений лед находится в модификации VII, и по этой причине, для уточнения результатов мы использовали работу [16], в которой исследовалось статическое сжатие этой модификации льда в соответствующей области давлений. Молярный объем этой модификации льда при нулевом давлении (это подгоночный параметр уравнения состояния) был взят равным  $12.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . При этом длина водородной связи каждой из двух взаимопроникающих решеток равна  $r_{OO}(0) \approx 2.85 \text{ \AA}$ . Приложенное давление уменьшает длину водородной связи, и соответствующий молярный объем при некотором давлении пропорционален третьей степени отношения  $r_{OO}(p)/r_{OO}(0)$ . По уравнению состояния, зная молярный объем, находим со-

ответствующее давление. Таким образом было получено, что длине связи  $r_{OO} \approx 2.55 \text{ \AA}$  соответствует давление около 18 ГПа, а длине связи  $r_{OO} \approx 2.2 \text{ \AA}$  – давление выше 100 ГПа, что выше давления перехода льда в состояние с симметричной водородной связью. Фактически это означает, что для модели с дальнодействием кроссовер не реализуется экспериментально, по крайней мере, при выбранных значениях числовых параметров в формуле (12). При выборе последних мы ориентировались на экспериментальные данные по энергии рождения пар дефектов для гексагонального льда, которые для льда *VII* существенно отличаются (см. численные оценки ниже). По этой причине нельзя категорически утверждать, что в модели с дальнодействием кроссовер невозможен, но в любом случае в этой модели он будет происходить при более высоких давлениях и будет менее резко выражен.

Теперь уточним условия применимости нашей модели и точность полученных результатов. Как нетрудно видеть, мы использовали теорию Жаккара, которая была исходно разработана для гексагонального льда. Однако, при незначительных модификациях эта теория может быть применима к любой форме льда, в которой имеет место тетраэдрическая структура водородных связей, как следствие этой структуры возникают правила льда и вырождение протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда. Все перечисленное позволяет ввести понятие точечных протонных дефектов (ионных дефектов и дефектов связей) и рассматривать их как классические квазичастицы, движение которых реализует электрическую релаксацию. С этой точки зрения теория Жаккара применима ко льду *VII*, который реализуется при рассматриваемых нами давлениях. Действительно, кислородная решетка этой модификации льда состоит из двух взаимопроникающих кислородных подрешеток кубического льда, которые с точки зрения ближайших соседей (что и необходимо для существования правил льда) эквивалентны кислородной подрешетке гексагонального льда. Предположив, что дефекты двигаются по подрешеткам независимо, что может происходить при их низкой концентрации, мы получаем утверждение о применимости теории Жаккара.

К предыдущему утверждению следует сделать следующее дополнение. Дело в том, что, помимо основных уравнений, теория Жаккара включает ряд числовых параметров, из которых наиболее важными являются энергии рождения дефектов, так как от этих энергий концентрации дефектов зависят экспоненциально. Для льда *VII* энергии рождения дефек-

тов могут заметно отличаться от соответствующих энергий для гексагонального льда. Физически очевидно, что энергия рождения ионных дефектов во льду *VII* ниже, а энергия рождения дефектов связей выше, чем в гексагональном льду. Для иллюстрации этой зависимости, представим, что при переходе от гексагонального льда ко льду *VII*, энергия рождения ионных дефектов упала на 0.2 эВ, а энергия рождения дефектов связей возросла на такую же величину. Расчет показывает, что при этом кроссовер для модели с короткодействием будет иметь место при длине водородной связи  $r_{OO} \approx 2.66 \text{ \AA}$ , т.е. при давлении около 10 ГПа. В этом случае также становится экспериментально реализуемым и кроссовер в модели с дальнодействием.

Переходя к сравнению полученных результатов с экспериментом, отметим, что корректное измерение протонной проводимости и диэлектрической проницаемости в области давлений в десятки гигапаскалей является очень трудной задачей. Для правильного измерения необходимо исследовать частотную зависимость этих величин, и тогда измеренные значения для частот много ниже частоты Дебая можно отождествить со статической проводимостью и статической проницаемостью (метод импедансной спектроскопии). Прямое же измерение на нулевой частоте невозможно из-за образования заряженных слоев в контактной области. По этой причине мы не будем рассматривать экспериментальные работы, в которых прямо измерялась проводимость на постоянном токе, а рассмотрим только работы, в которых влияние контактов было исключено. В работе [18] было обнаружено возрастание протонной проводимости с ростом давления в области давлений 2–4.5 ГПа. Это означает, что неосновными носителями, ответственными за проводимость являются ионные дефекты. Соответственно, данная область лежит ниже давления кроссовера. В работе [19] измерялась протонная проводимость в области давлений 20–62 ГПа и было обнаружено, что проводимость падает с ростом давления. Этот результат является доказательством, что неосновными носителями, ответственными за низкочастотную проводимость являются дефекты связей. Таким образом указанная область давлений лежит выше давления кроссовера. В работе [20] был экспериментально обнаружен максимум проводимости и минимум диэлектрической проницаемости при давлении около 10 ГПа, а в работе [21] был обнаружен максимум в коэффициенте самодиффузии протонов при том же давлении. Эти результаты качественно согласуются с нашими теоретическими результатами, при этом незначительным

изменением энергий рождения пар дефектов можно добиться и количественного согласия.

В заключение заметим, что с уменьшением длины водородной связи возрастает роль квантового туннелирования протонов вдоль связей, т.е. возрастают квантовые эффекты в протонной подсистеме льда. Для оценки последних обычно используется параметр де Бура:

$$\Lambda = \frac{\hbar}{(r_{OO} - 2r_{OH})\sqrt{\varepsilon m_p}}, \quad (13)$$

где  $\varepsilon$  – характерная энергия,  $m_p$  – масса протона. Выбрав в качестве характерной энергии энергию водородной связи 0.2 эВ, можно получить, что уже при длине связи  $r_{OO} = 2.55 \text{ \AA}$  значение параметра де Бура равно 0.26. Для сравнения отметим, что значение параметра де Бура для такого квантового объекта, как жидкий гелий, равно 0.40. Для льда такое значение получается при длине водородной связи, равной 2.36  $\text{\AA}$ . Следовательно, при длинах связей и при соответствующих давлениях, при которых происходит кроссовер, могут стать существенными квантовые эффекты в протонной подсистеме, соответственно возникает задача квантового описания протонов во льду.

Авторы благодарят А. В. Клюева за полезное обсуждение и за помощь в подготовке рисунков.

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. C. Jaccard, *Physics. Kondensierten Materie* **3**, 99 (1964).

4. M. Hubmann, *Z. Physik B* **32**, 127 (1979).
5. N. Bjerrum, *Kongelige Vidensk. Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser* **27**, 1 (1951).
6. H. Granicher, C. Jaccard, P. Sherrer, and A. Steinemann, *Discussion of the Faraday Society* **23**, 50 (1957).
7. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, N.Y., USA (1999).
8. C. J. T. Grotthuss, *Ann. Chim. LVIII* **54** (1806).
9. S. Cukierman, *Biochim. Biophys. Acta* **1757**, 876 (2006).
10. D. Marx, *ChemPhysChem* **7**, 1848 (2006).
11. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem. A* **115**, 6202 (2011).
12. A. V. Klyuev, I. A. Ryzhkin, and M. I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **100**, 604 (2014).
13. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 395 (1997).
14. M. I. Ryzhkin, A. V. Klyuev, V. V. Sinitsyn, and I. A. Ryzhkin, *JETP Lett.* **104**, 248 (2016).
15. I. A. Ryzhkin, *Solid State Commun.* **52**, 49 (1984).
16. R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, C. S. Zha, L. W. Finger, and D. E. Cox, *Nature* **330**, 737 (1987).
17. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6285 (1997).
18. H. Zheng, H. Xie, Y. Xu, M. Song, J. Guo, and Y. Zhang, *Chinese Science Bulletin* **42**, 969 (1997).
19. E. Sugimura, T. Komabayashi, K. Ohta, K. Hirose, Y. Ohishi, and L. S. Dubrovinsky, *J. Chem. Phys.* **137**, 194505 (2012).
20. T. Okada, T. Iitaka, T. Yogi, and K. Aoki, *Sci. Rep.* **4**, 5778 (2014).
21. N. Noguchi and T. Okuchi, *J. Chem. Phys.* **144**, 234503 (2016).