

«СИММЕТРИЧНАЯ» ФАЗА И КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРОТОННОЙ СИСТЕМЕ ЛЬДА

И. А. Рыжкин*

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 1998 г.

Сформулирована и исследована модель протонной системы льда, учитывающая квантовомеханическое туннелирование протонов вдоль водородных связей. Показано, что при малой величине туннелирования квантовое основное состояние протонной системы вырождено, так же как и классическое основное состояние. Однако при увеличении туннелирования возможен переход в невырожденное состояние с симметричным распределением протонов на водородных связях (симметричная фаза льда). Рассмотрены коллективные возбуждения протонов в несимметричной фазе и выведено уравнение, определяющее их спектр.

1. ВВЕДЕНИЕ

Лед является одним из самых распространенных веществ на земле. Его уникальные механические, электрические и тепловые свойства играют огромную роль в приложениях. С фундаментальной точки зрения специфика физических свойств льда объясняется необычным строением его кристаллической решетки, которая состоит из двух подрешеток с качественно различными свойствами. Одна из них — образованная ионами кислорода — является упорядоченной решеткой аналогичной решеткам обычных твердых тел. На рис. 1 изображена элементарная ячейка самой распространенной гексагональной модификации льда, существующей при обычных природных условиях (ионы кислорода изображены светлыми кружками). Заметим, что кислородная подрешетка имеет структуру типа вюрцита и совпадает с решетками обычных ионных полупроводниковых соединений A^2B^6 , если ионы А, В заменить на ионы кислорода.

Однако вторая подрешетка — образованная протонами — имеет неупорядоченную структуру (темные кружки на рис. 1). Более конкретно: протоны могут занимать любое из двух возможных положений на каждой водородной связи, соединяющей ионы кислорода, на расстояниях около 0.1 нм от них (полная длина водородной связи 0.27 нм) [1]. Неупорядоченность заключается в нерегулярном распределении N протонов по $2N$ возможным положениям с выполнением так называемых правил льда, или правила Бернала—Фаулера: вблизи каждого иона кислорода — два протона и на каждой связи — один протон. Легко понять, что правила льда запрещают движение протонов, так как любое движение приводит к нарушению правил льда и повышению энергии. При конечных температурах правила льда могут нарушаться, что приводит к конфигурациям с тремя или одним протоном около иона кислорода (H_3O^+ , OH^- — ионные

*E-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

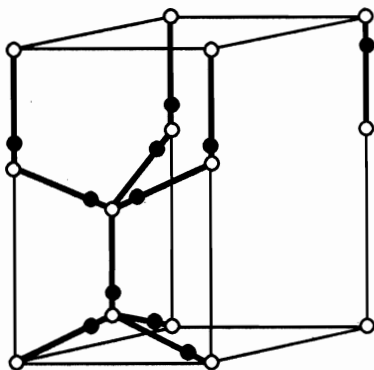


Рис. 1. Элементарная ячейка гексагонального льда (модификация, существующая при обычных условиях). Ионы кислорода изображены светлыми кружками, протоны — темными. На каждой водородной связи (жирные линии между ионами кислорода) находится один протон, вблизи каждого иона кислорода два протона

дефекты), с двумя или нулем протонов на связях (D , L — дефекты связей). В результате движения протонов вдоль связей или со связи на связь эти дефекты могут перемещаться по кислородной решетке без дальнейшего увеличения энергии протонной системы. Такая структура основного состояния протонной решетки, возбуждений и транспорта заряда находит естественное объяснение в классической микроскопической модели, учитывающей кулоновское взаимодействие между протонами и особенности кислородной решетки [2].

В классической модели движение протонов через потенциальные барьеры считается классическим термоактивированным процессом. Однако существуют предположения, что движение протонов вдоль водородных связей является квантовомеханическим туннелированием. Эффект туннелирования может быть оценен величиной расщепления уровней энергии протона в симметричном двухъямном потенциале (соответствующая координата выбирается вдоль водородной связи). Для льда при обычных условиях это расщепление порядка $3 \cdot 10^{-3}$ эВ, что много меньше характерных энергий дефектов ≈ 1 эВ (см. [2]). Однако приложенное высокое давление может значительно уменьшить длину водородной связи и расстояние между минимумами потенциальной энергии [3, 4]. При этом вероятность туннелирования возрастает, а энергия ионных дефектов убывает. Тем самым может быть реализована ситуация, когда эффект квантового туннелирования может быть существенным. Цель данной работы заключается в исследовании эффектов туннелирования протонов в таких условиях. Мы найдем основное состояние сильнокоррелированной протонной системы, исследуем его зависимость от величины туннелирования и покажем, что возбуждения над таким состоянием являются коллективными туннельными модами, впервые введенными для описания коллективных движений в сегнетоэлектриках [5]. В разделе 2 мы кратко опишем используемую модель, основные приближения и переход в симметричную фазу. Подробный вывод модели содержится в [2]. В разделе 3 рассмотрены коллективные возбуждения протонов при наличии туннелирования вдоль связей, выведено уравнение для определения спектра возбуждений.

2. МОДЕЛЬ И СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Для описания протонов как квантовых частиц, двигающихся в потенциальном рельефе кислородной решетки и взаимодействующих друг с другом, естественно исполь-

зывать модель Хаббарда [6]. Подробный вывод используемого ниже варианта модели Хаббарда содержится в [2, 7]; здесь мы приведем только краткое описание. Прежде всего заметим, что волновые функции протонов локализованы значительно сильнее, чем электронные волновые функции в электронных моделях, и вследствие этого эффект внутриузельных корреляций протонов оказывается предельно сильным. По этой причине мы, во-первых, исключаем из рассмотрения состояния с двумя (или нулем) протонами в одной потенциальной яме. Во-вторых, мы будем рассматривать водородную связь как единый узел, а два возможных расположения протона в двух минимумах потенциальной энергии как состояния, различающиеся псевдоспиновой переменной. Тем самым мы возвращаемся к стандартной формулировке модели Хаббарда для частиц со спином $1/2$. Подчеркнем, что теперь это — псевдоспин, отражающий положение протона на связи, тогда как реальный спин протона не играет никакой роли и будет опускаться. В-третьих, в случае льда небезосновательно с экспериментальной точки зрения сохранить в модели только туннелирование протонов вдоль связей и пренебречь туннелированием между другими узлами. Наличие туннелирования вдоль связи приводит к появлению «фиктивного магнитного поля», действующего на псевдоспиновую переменную. И, наконец, в-четвертых, мы пренебрежем всеми конфигурациями с нулем и двумя протонами на связи (дефектами связей или дефектами Бьеррума), так как основное применение рассматриваемой модели — лед при высоком давлении (меньшее расстояние между положениями протонов и большее кулоновское взаимодействие протонов, находящихся в двух минимумах на одной водородной связи). Редукция полного гамильтониана на соответствующее подпространство состояний может быть выражена через матрицы Паули:

$$H = -\Omega \sum_i \sigma_{xi} + \frac{J}{2} \sum_{ij} \sigma_{zi} \sigma_{zj}, \quad (1)$$

где суммирование идет по всем связям и парам ближайших соседей, Ω — матричный элемент туннелирования протона вдоль связей, σ_x, σ_z — матрицы Паули. Состояния со спином вверх и спином вниз соответствуют различным положениям протона на связи, J — положительная константа кулоновского взаимодействия протонов на ближайших водородных связях. Знак этой константы указывает на то, что мы имеем дело с антиферромагнитной моделью, и имеет принципиальное значение. Дело в том, что решетка псевдоспинов (т.е. решетка, образованная центрами водородных связей) является фрустрированной, содержащей циклы ближайших соседей с нечетным числом узлов. Для такой решетки невозможно выполнить все правила антиферромагнитного упорядочения, что приводит к вырождению основного состояния. С хорошей точностью степень вырождения дается выражением $(3/2)^{N/2}$ [1, 2]. Для фрустрированных решеток также невозможно путем калибровочного преобразования (изменением знаков некоторых спинов и констант взаимодействия) антиферромагнитную модель превратить в ферромагнитную, так как фрустрированная решетка не может быть разбита на две взаимопроницающие подрешетки 1, 2 с условием, что все ближайшие соседи узлов типа 1 (2) являются узлами типа 2 (1).

Несмотря на простую форму гамильтониана, он не может быть диагонализирован точно. По этой причине мы ограничимся ниже некоторым вариантом приближения самосогласованного поля. Для его описания напомним, что в приближении самосогласованного (или среднего) поля мы заменяем произведения спинов на следующие выражения:

$$\sigma_{zi}\sigma_{zj} = \sigma_{zi}\langle\sigma_{zj}\rangle + \langle\sigma_{zi}\rangle\sigma_{zj} - \langle\sigma_{zi}\rangle\langle\sigma_{zj}\rangle, \quad (2)$$

где средние $\langle\sigma_{zi}\rangle$ определяются самосогласованным способом. В ферромагнитной модели эти средние постоянны, не зависят от номера связи i и являются параметром порядка [5]. Для обычного, нефрустрированного, антиферромагнетика средние принимают два значения: $\pm\sigma$ (σ — параметр порядка). Однако в случае льда, как отмечено выше, мы имеем дело с фрустрированной антиферромагнитной моделью, основное состояние вырождено и имеет более сложную структуру. Для его описания будем считать средние значения спинов $\langle\sigma_{zi}\rangle$ зависящими от индекса i следующим образом. Разделим все водородные связи случайным образом на две группы: положительные и отрицательные, с таким условием, чтобы в каждом кислородном узле сходились две положительные и две отрицательные связи. Легко видеть, что это разбиение фактически соответствует первому правилу льда, тогда как второе правило льда включено в определение модели. Для двух групп связей мы выбираем средние значения спинов, соответственно, как $\langle\sigma_{zi}\rangle = \pm \cos(2\theta)$, где θ — параметр, определяемый из условия самосогласования (или из условия минимума энергии при $T = 0$, свободной энергии при $T \neq 0$). Важно подчеркнуть, что несмотря на некоторую хаотичность в разделении связей на две группы, мы можем считать $\langle\sigma_{zi}\rangle$ принимающим только два различных значения: $\pm \cos(2\theta)$. Это следует из рассмотрения эффективных полей, которые в этом случае для произвольных связей принимают всего два различных значения, различающихся знаком (см. рис. 2). Фактически более сильная неупорядоченность не возникает из-за короткодействующего взаимодействия (взаимодействуют только ближайшие соседи) и правила льда (в каждом узле сходятся две положительные и две отрицательные связи). Легко видеть, что данный вариант самосогласованного поля совпадает с вариационным методом поиска решения в виде

$$\Psi = \prod_{i=1}^{N/2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \end{pmatrix} \prod_{j=1}^{N/2} \begin{pmatrix} \sin(\theta) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где произведения берутся по описанным выше группам связей.

Используя (1), (3) и определения матриц Паули, для энергии на одну связь легко получить выражение

$$E/N = -\Omega \sin(2\theta) - J \cos^2(2\theta). \quad (4)$$

При этом выражение (4) справедливо как для положительных, так и для отрицательных связей в любом окружении (см. рис. 2). Элементарный анализ выражения (4) показывает, что при $\Omega < 2J$ минимуму энергии соответствует значение

$$\theta = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{\Omega}{2J} \right), \quad (5)$$

тогда как экстремум при $\theta = \pi/4$ является максимумом. Однако при $\Omega = 2J$ этот второй экстремум превращается в минимум, и для всех $\Omega > 2J$ это — единственный минимум энергии. Так как волновые функции любой водородной связи при этом симметричны по псевдоспиновой переменной или по распределению протонов вдоль связи, то фазовый переход при $\Omega = 2J$ можно связать с переходом льда в симметричную фазу. Фаза со значением параметра θ , определяемым уравнением (5), является обычной неупорядоченной фазой льда, естественно, с квантовыми поправками для $\Omega \neq 0$.

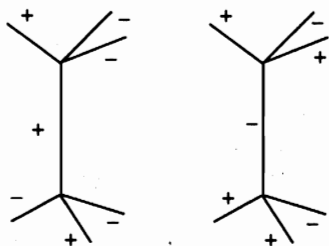


Рис. 2

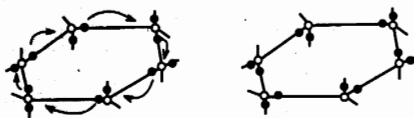


Рис. 3

Рис. 2. Фрагмент решетки льда, иллюстрирующий разделение связей на две группы (положительные и отрицательные) согласно правилам льда. Эффективные поля, действующие на спин центральной связи, равны соответственно $\mp \cos \theta$ при любых состояниях соседних связей, удовлетворяющих правилам льда

Рис. 3. Фрагмент решетки льда, содержащий самый короткий цикл из 6 водородных связей. Темными кружками изображены протоны. Стрелки указывают 6 последовательных прыжков протонов (рождение пары ионных дефектов при первом прыжке, дальнейшее движение положительного дефекта по замкнутому циклу и аннигиляции дефектов на шестом шаге). В результате 6 последовательных прыжков протонов левая протонная конфигурация переходит в правую, наиболее близкую к ней

Степень вырождения несимметричного основного состояния определяется числом разбиений водородных связей на две группы описанным выше образом. Очевидно, она совпадает с числом протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, т. е. с числом конфигураций Бернала—Фаулера.

Отметим, что в силу приближенного характера описанной выше вариационной процедуры полученные состояния ортогональны только приближенно. Оценим наибольшее перекрытие волновых функций двух наиболее близких основных состояний. Из вида волновых функций (3) и процедуры решения очевидно, что наиболее близкими являются состояния с наименьшим различием в выборе положительных и отрицательных связей. В силу отмеченного соответствия между делением связей на две группы и классическими конфигурациями Бернала—Фаулера становится очевидным, что наиболее близкие состояния различаются конфигурацией шести водородных связей. Рисунок 3 иллюстрирует переход между двумя такими состояниями: рождается ионный дефект H_3O^+ , который двигается по наиболее короткому циклу и аннигилирует с OH^- -дефектом на последнем шаге. Используя (3), (5), легко показать, что перекрытие волновых функции наиболее близких состояний равно $(\Omega/2J)^6$, а наибольший матричный элемент гамильтониана порядка $\Omega(\Omega/2J)^6$. Таким образом, с указанной точностью мы можем рассматривать вырожденные основные состояния как разделенные бесконечно высокими барьерами и изучать элементарные возбуждения над одним из них.

3. ТУННЕЛЬНЫЕ МОДЫ

Квантовое туннелирование протонов приводит к существованию новых возбуждений протонной системы. Если бы водородные связи были совершенно не коррелированы, то этими возбуждениями были бы туннельные моды, аналогичные возбуждениям двухуровневых систем в стеклах. Однако кулоновское взаимодействие между протонами приводит к корреляциям между актами туннелирования протонов и к существенно новому характеру возбуждений. В [5] аналогичная проблема была исследована для ферромагнитного случая. Следуя этой работе, назовем новые возбуждения коллективными туннельными модами.

Для исследования спектра возбуждений используем метод уравнений движения, который сводится к следующим шагам: диагонализуем часть гамильтониана, соответствующую приближению среднего поля; добавив к ней флуктуационную часть, найдем уравнения движения; считая отклонения спинов от средних значений малыми, линеаризуем уравнения движения. Линейные уравнения движения определяют спектр элементарных возбуждений [5, 6]. Выполнение этой программы начнем с тождественного преобразования гамильтониана (1). Используя выражения для спинов $\sigma_{zi} = \langle \sigma_{zi} \rangle + \delta\sigma_{zi}$ в (1), получаем выражение

$$H = -\Omega \sum_i \sigma_{xi} + J \sum_i h_i \sigma_{zi} - \frac{J}{2} \sum_{ij} \langle \sigma_{zi} \rangle \langle \sigma_{zj} \rangle + \frac{J}{2} \sum_{ij} \delta\sigma_{zi} \delta\sigma_{zj}, \quad (6)$$

где $h_i = \sum_{j \in i} \langle \sigma_{zj} \rangle$ — эффективное среднее поле, действующее на спин i со стороны ближайших соседей j . Далее, как и в предыдущем разделе, разобьем все связи на две группы: положительные и отрицательные. Средние значения спинов для них равны соответственно $\pm \cos(2\theta)$. В результате для гамильтониана получаем

$$H = NJ \cos^2(2\theta) - \Omega \sum_i \sigma_{xi} + 2J \cos(2\theta) \sum_i (\mp \sigma_{zi}) + \frac{J}{2} \sum_{ij} \delta\sigma_{zi} \delta\sigma_{zj}, \quad (7)$$

где верхний и нижний знаки соответствуют положительным и отрицательным связям. Одночастичная часть гамильтониана может быть диагонализирована вращением в псевдоспиновом пространстве, которое осуществляется заменой переменных:

$$\sigma_{xi} = \pm \sigma'_{xi} \cos(2\theta) + \sigma'_{zi} \sin(2\theta), \quad (8)$$

$$\sigma_{zi} = -\sigma'_{xi} \sin(2\theta) \pm \sigma'_{zi} \cos(2\theta), \quad (9)$$

где параметр θ , как и ранее, определяется уравнением $\sin(2\theta) = \Omega/2J$. Гамильтониан в новых переменных приобретает следующий вид:

$$H = NJ \cos^2(2\theta) - (\Omega \sin(2\theta) + 2J \cos^2(2\theta)) \sum_i \sigma'_{zi} + \frac{J}{2} \sum_{ij} \delta\sigma'_{zi} \delta\sigma'_{zj}, \quad (10)$$

где $\delta\sigma_{zi} = -\sigma'_{xi} \sin(2\theta) \pm \sigma'_{zi} \cos(2\theta) \mp \cos(2\theta)$.

На первый взгляд кажется, что знаки \pm , случайным образом входящие в последнее слагаемое выражения (10), приводят к неупорядоченным уравнениям движения для операторов σ'_{xi} , σ'_{yi} . Однако этого не происходит по причинам, отмеченным в предыдущем разделе (см. замечание о выборе средних значений спинов). Последовательный

вывод уравнений движения для спиновых операторов как положительных связей, так отрицательных приводит к совершенно идентичным выражениям. После линеаризации по малым $\sigma'_{xi}, \sigma'_{yi}$ они имеют вид

$$\frac{d\sigma'_{xi}}{dt} = 4J\sigma'_{yi}, \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma'_{yi}}{dt} = -4J\sigma'_{xi} - 2J \sin^2(2\theta) \sum_{j \in i} \sigma'_{xj}. \quad (12)$$

Исключая переменные σ'_{yi} и полагая $\sigma'_{xi} = a_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\epsilon t)$, приходим к уравнениям для амплитуд:

$$[\epsilon^2 - (4J)^2]a_i = 8J \sin^2(2\theta) \sum_{j \in i} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij})a_j, \quad (13)$$

где $i = 1, \dots, \nu$ (ν — число водородных связей в элементарной ячейке рассматриваемой модификации льда; $\nu = 8$ для гексагонального льда, см. рис. 1).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Равенство нулю детерминанта системы уравнений (13) определяет спектр коллективных туннельных мод. К сожалению, аналитическое решение этого уравнения для произвольной модификации льда невозможно, и требуется численный счет. Однако и не решая конкретных уравнений, можно отметить важные свойства спектра. Во-первых, в спектре возбуждений имеется щель, равная примерно $4J$ и соответствующая энергии образования классических ионных дефектов. Во-вторых, ширина зоны пропорциональна Ω^2/J , а не просто Ω . Так как параметр $\Omega/J \ll 1$, это означает сужение зоны туннельных мод из-за эффекта кулоновского взаимодействия. Наконец, в-третьих, отметим, что квантовые аналоги классических ионных дефектов более похожи на спиновые волны, чем на носители тока в обычных полупроводниках. Как и спиновые волны, туннельные моды являются «почти» бозонами: соответствующие операторы рождения и уничтожения σ_i^+, σ_i^- коммутируют для различных связей i, i' и антикоммутируют для одной и той же связи. Подчеркнем, что это определение статистики связано только с коммутационными соотношениями операторов, тогда как значительно больший интерес представляют функции распределения ионных дефектов или их квантовых аналогов. Последние, как было показано в [8], более близки к фермионным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-16642).

Литература

1. P. V. Hobbs, *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford (1974).
2. I. A. Ryzhkin, *Solid State Commun.* **52**, 49 (1984).
3. W. B. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **56**, 712 (1972).
4. A. Polian and M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1312 (1984).
5. P. G. DeGennes, *Solid State Commun.* **1**, 132 (1963).
6. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **285**, 542 (1965).
7. I. A. Ryzhkin, *Proceedings of International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice*, ed. by N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido University Press, Sapporo, Japan (1992), p. 141.
8. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem.* **101**, 6285 (1997).