

На правах рукописи

РЫЖКИН Михаил Иванович

**СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПРАВИЛАМИ ЛЬДА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук.

Научный руководитель: **Молотков Сергей Николаевич**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Маслова Наталья Сергеевна**
доктор физ.- мат. наук, доцент
ФГБОУВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
доцент кафедры квантовой электроники
Физического факультета

Мухин Сергей Иванович
доктор физико-математических наук, профессор
ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС»,
заведующий кафедрой теоретической физики и квантовых технологий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук

Защита состоится 14 ноября 2016 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской область, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета по адресу: <http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.100.01
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

©Рыжкин М.И., 2016
©ИФТТ РАН, 2016

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В последние 20 лет сформировалось и интенсивно развивается новое направление физики конденсированного состояния, которое можно назвать как физика систем с правилами льда. К таким системам можно отнести водяной лед, саму воду, в которой частично сохраняется тетраэдрическая структура льда, класс магнитных материалов, называемых в настоящее время трехмерным спиновым льдом, и искусственные магнитные наноструктуры, имитирующие поведение спинового льда или искусственный спиновый лед. Общим свойством этих систем является фрустрированное взаимодействие, именно фрустрации приводят к правилам льда и к определяющему свойству перечисленных систем: к экспоненциально возрастающему с ростом числа молекул вырождению основного состояния.

Впервые правила льда были сформулированы более 80 лет назад для описания распределения протонов по водородным связям льда и воды [1]. Для этих веществ характерна тетраэдрическая структура водородных связей, на каждой из которых существует по две возможные позиции для протонов. При этом распределение протонов удовлетворяет двум ограничениям, называемым правилами льда: (1) два протона вблизи каждого иона кислорода, (2) один протон на каждой водородной связи. Полинг нашел, что число протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, равно примерно $(3/2)^N$, где N - число молекул воды в кристалле, и предположил, что все они имеют одинаковую энергию [2]. Такое экспоненциальное вырождение дает ненулевую энтропию на одну молекулу при нулевой температуре, которую называют остаточной энтропией. Ее ненулевое значение у обыкновенного льда нарушает третий закон термодинамики в формулировке Планка.

Долгое время лед и вода считались единственными системами, для которых характерны правила льда. Но в 1997 году было показано, что в системе магнитных моментов редкоземельных ионов в $Ho_2Ti_2O_7$ упорядочение отсутствует вплоть до температур в несколько сотых градуса Кельвина [3]. Авторы работы [3] объяснили это отсутствие упорядочения существованием аналогов правил льда, и по этой причине назвали свою модель спиновым льдом. В спиновом льде магнитные ионы расположены в серединах связей решетки типа алмаза, а их моменты могут быть направлены только вдоль связей этой решетки. При этом, второе правило льда выполнено всегда, в то время как первое правило льда аналогично условию: два спина из четырех, окружающих

вершину алмазной решетки, направлены в вершину, а два других из вершины. Работа [3] открыла новое направление в физике магнетизма, которое в настоящее время называется физикой спинового льда.

Новый этап в развитии физики систем с правилами льда наступил после предсказания [4,5] существования в спиновом льде низкоэнергетических возбуждений, несущих эффективный магнитный заряд. Эти возбуждения являются твердотельными аналогами магнитных монополей Дирака [6]. Наконец, в 2006 году была опубликована работа [7], в которой сообщалось о создании и исследовании искусственной магнитной системы, поведение которой имитировало правила льда. Эта система состояла из островков пермаллоя, образующих на поверхности кремния квадратную решетку, и была названа авторами искусственным спиновым льдом. С этого времени число работ, посвященных физическим системам с правилами льда, резко возрастает, проводятся международные конференции, на которых спиновый лед и магнитные монополи представлены самым широким образом. В 2012 году премия Европейского Физического Сообщества по физике конденсированного состояния была присуждена за предсказание и обнаружение эффективных (emergent) магнитных монополей.

Изучение систем с правилами льда имеет и большое прикладное значение. На основе различных вариантов искусственного спинового льда и использования сканирующих магнитных микроскопов возможно создание новых устройств для хранения и обработки информации с высокой плотностью записи и высоким быстродействием. При этом устойчивость записи информации обеспечивается топологическими свойствами конфигураций с правилами льда. Адгезия водяного льда к линиям электропередач, к элементам самолетов и строительных конструкций - проблема, полное решение которой до сих пор отсутствует. Смерзание транспортируемых по железной дороге грузов, образование пробок из гидратов природных газов в газопроводах, снижение проницаемости газовых пластов в результате образования клатратов природного газа имеют важное значение для хозяйственной деятельности в условиях холодного климата. Результаты исследований по физике льда и воды представляют интерес и для других научных дисциплин: химии (химия растворов), гляциологии (текучесть ледников), биологии (протонный транспорт), геофизики (поведение мерзлых грунтов).

Все перечисленное выше объясняет актуальность исследования физических систем с правилами льда.

Цели и задачи исследования. Несмотря на огромное число работ, посвященных изучению льда, воды, спинового, искусственного спинового льда и опубликованных к настоящему моменту, целый ряд свойств систем с правилами льда до сих пор остается неисследованным. Так, до сих пор окончательно не решен вопрос о причинах и о точности вырождения конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, нет адекватного исследования влияния квантовых эффектов и фононов на это вырождение. Отсутствует теория электрических свойств воды, аналогичная теории, разработанной для льда. Не изучены вопросы о возможных нарушениях правил льда с ростом температуры, о нарушениях правил льда вблизи поверхности, в ограниченных структурах льда и воды (лед и вода в нанопорах) и при высоких давлениях. Эти вопросы находятся в центре внимания современных исследований в данной области, их решение может привести к важным результатам, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение.

В соответствии с перечисленными выше нерешенными задачами основной целью данной диссертации было исследование статических и динамических явлений в системах с правилами льда, а также исследование процессов разрушения правил льда и физических последствий этого разрушения. Для достижения этой цели в данной диссертационной работе были решены следующие конкретные задачи.

- (1) Был изучен линейный оклик систем с правилами льда на внешние воздействия: электрическое и магнитное поля. Результаты выражаются в виде аналитических выражений для динамических восприимчивостей как функций частоты, волнового вектора и температуры.
- (2) Было изучено поведение динамических корреляционных функций электрической поляризации для обыкновенного льда и намагниченности для спинового льда. Изучение корреляционных функций проведено двумя способами: с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы и методом Монте-Карло имитации для искусственного спинового льда.
- (3) Был изучен механизм разрушения правил льда, основанный на ослаблении кулоновского взаимодействия между классическими квазичастицами с ростом их концентрации. В случае водяного льда этот механизм дает возможность построить теорию плавления льда и теорию протонного транспорта в воде.
- (4) Были детально изучены сходство и различие между моделями обыкновенного и спинового льдов, выяснены как количественные, так и качественные, то есть принципиальные, различия между ними.

Положения, выносимые на защиту.

(1) Впервые получено выражение для магнитной восприимчивости спинового льда как функции частоты, волнового вектора и температуры. Показана невозможность существования постоянного магнитного тока и исследована специфика экранировки магнитного поля магнитными монополями.

(2) Впервые получено выражение для обобщенной диэлектрической проницаемости обыкновенного льда как функции частоты, волнового вектора и температуры. Показано, что в обыкновенном льде возможен постоянный электрический ток и возможно полное экранирование электрического поля.

(3) Впервые вычислены динамические корреляционные функции систем с правилами льда. Показано, что равновесные корреляции намагниченности в трехмерном спиновом льде и электрической поляризации в обыкновенном льде при нулевой температуре имеют дипольный вид, то есть убывают с расстоянием как энергия взаимодействия двух диполей.

(4) Методом численного моделирования впервые обнаружено, что в двумерном, искусственном спиновом льде равновесные корреляционные функции в основном состоянии не имеют дипольной формы. В двумерном случае корреляции убывают с расстоянием более медленно, чем обратный квадрат расстояния, причем энтропия при заданной намагниченности неэкстенсивна, а функция распределения намагниченности имеет негауссову форму.

(5) Впервые показано, что в системах с правилами льда могут существовать фазовые переходы первого рода, проявляющиеся в резком, скачкообразном росте концентраций нарушений правил льда при повышении температуры. Эти переходы означают плавление фазы, определяемой правилами льда. В случае обыкновенного льда переход, связанный с ростом концентрации дефектов связей, дает новый механизм плавления льда.

Научная новизна. Результаты, перечисленные в пунктах 1,2,4,5 получены впервые, то есть являются полностью новыми. Что касается результатов пункта 3, то существовало утверждение о дипольных равновесных корреляционных функциях намагниченности в спиновом льде при нулевой температуре. В данной работе этот результат воспроизведен новым методом. Более того, впервые вычислены динамические, то есть зависящие от времени, корреляционные функции намагниченности в спиновом льде и электрической поляризации в обыкновенном льде для ненулевой температуры. Новизна результатов данной диссертации подтверждается их публикацией в ведущих российских и зарубежных физических журналах.

Теоретическая и практическая значимость. Основные результаты диссертационной работы получены методом классических квазичастиц, которыми являются нарушения правил льда и для которых иногда используется термин дефекты. Показано, что метод классических квазичастиц дает адекватное и удобное описание физических систем с правилами льда.

Обнаруженная и исследованная специфика корреляций в двумерном, искусственном спиновом льде ставит задачу разработки новых аналитических методов исследования таких систем. Этот результат также будет полезен при практической реализации систем хранения и обработки информации на основе искусственного спинового льда.

Результаты исследования фазовых переходов, проявляющихся в разрушении правил льда, открывают новые направления в исследовании обыкновенного льда, воды и спинового льда, которые могут быть охарактеризованы как исследование свойств таких систем в условиях сильного нарушения правил льда. В частности, к таким направлениям относятся исследование свойств поверхностного слоя льда, свойств льда и воды в нанопорах, поведения льда при высоких давлениях (металлический и суперионный лед). Фазовый переход в обыкновенном льде, проявляющийся в резком росте концентраций дефектов связей и ионных дефектов, может служить моделью реального плавления льда и дает возможность описания электрических свойств воды в широком диапазоне частот и температур методами, ранее разработанными для льда.

Наконец, принципиальное значение имеет выявленное различие моделей спинового и обыкновенного льдов, а именно отсутствие постоянного магнитного тока в спиновом льде и существование постоянного электрического тока в обыкновенном льде. Это различие показывает, что квазичастицы с магнитным зарядом в спиновом льде фактически являются только удобным способом описания сильно взаимодействующих магнитных моментов. С другой стороны, проведенная аналогия между спиновым и обыкновенным льдом позволяет проводить их теоретическое исследование единым образом, а также ставит задачу поиска магнитных систем, которые более полно имитируют обыкновенный лед, то есть магнитных систем, структура которых описывается не одним, а двумя правилами льда. Такой системой может быть, например, искусственный спиновый лед с двумя ферромагнитными островками на каждой связи квадратной решетки. Второе правило льда при этом заключается в параллельности намагниченности двух островков каждой связи.

Методы исследования. В данной диссертации использованы два различных метода теоретического исследования. Во-первых, использовался метод создания теоретических моделей и их аналитического рассмотрения с использованием статистической физики, неравновесной термодинамики и концепции классических квазичастиц. Во-вторых, для описания двумерного, искусственного спинового льда использовался метод численной имитации или метод Монте-Карло. Для этого был разработан новый эффективный алгоритм порождения случайных спиновых конфигураций, удовлетворяющих правилам льда. Новый алгоритм обладает важными преимуществами, например, он применим для исследования основного состояния спинового льда и прямо может быть использован на многопроцессорных вычислительных системах.

Степень достоверности и апробация работы. Все результаты работы являются достоверно установленными, а выводы логически обоснованными. Достоверность результатов работы подтверждается их совпадением с результатами других исследований в различных предельных случаях, совпадением с экспериментальными результатами и цитированием работ в ведущих физических журналах.

Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых физических журналах и были доложены на Международной конференции по физике и химии льда (International Symposium PCI-2014, Hanover, NH, USA, 2014), на общеинститутском семинаре Института физики высоких давлений РАН, на семинарах и на Ученом Совете Института физики твердого тела РАН.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач, в проведении вычислений, в обсуждении результатов и в написании всех опубликованных статей, которые включены в диссертацию. Исследование искусственного спинового льда и публикация его результатов в статье [A4] осуществлены автором полностью самостоятельно.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях [A1-A5] в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России, одна статья [A6] принята к печати. Также имеется 3 препринта, представленные в архиве электронных публикаций ArXiv.org, и публикация [8], не включенная в данную диссертацию.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Полный объем диссертации 137 страниц, на которых представлены 28 рисунков. Список литературы содержит 117 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, приведены положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, описаны научная и практическая значимость, методы исследования, личный вклад автора и апробация работы.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной исследуемым в диссертации проблемам. В первом разделе этой главы описаны основные понятия физики обыкновенного льда и структура наиболее распространенных модификаций (гексагонального и кубического) льда, описаны правила льда и их низкоэнергетические нарушения, называемые дефектами и играющие роль классических квазичастиц, которые показаны на рисунках 1 и 2.

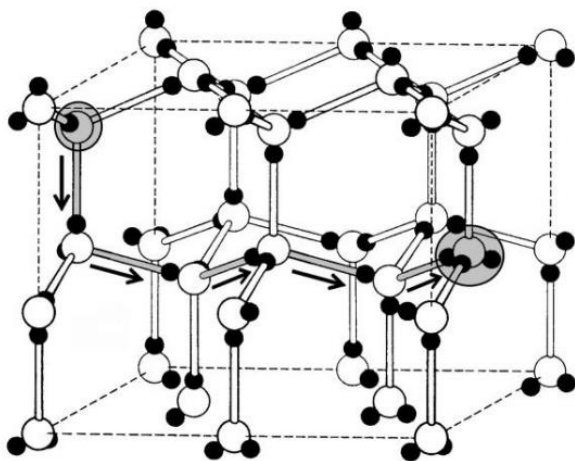


Рис. 1: Правила льда и процесс образования пары ионных дефектов (H_3O^+, OH^-) в гексагональной модификации льда. Светлые кружки обозначают ионы кислорода, темные – протоны, большие серые кружки – ионные дефекты.

Ионные дефекты образуются при передвижении протонов вдоль связей в конфигурации, исходно удовлетворяющей правилам льда. На первом этапе, при прыжке протона вдоль связи, образуется пара ионных дефектов, разделенных минимальным расстоянием. Последующие прыжки протонов, как показано на рисунке 1, приводят к разделению пары на большое расстояние, на котором их можно считать слабо взаимодействующими. Полная энергия пары дефектов является суммой энергий, необходимых для осуществления этих этапов. Слабо взаимодействующие дефекты считаются свободными, их движение не требует дальнейшего увеличения энергии протонной системы, но изменяет ее структуру, то есть делает возможной ее релаксацию.

Аналогично, движение протона со связи на связь в конфигурации, исходно удовлетворяющей правилам льда, приводит к образованию пары дефектов связей (D,L), которые также делают возможной релаксацию протонной системы (смотри рисунок 2). Ионные дефекты и дефекты связей обладают эффективными зарядами, подвижностями, равновесными концентрациями, и фактически они играют роль классических квазичастиц.

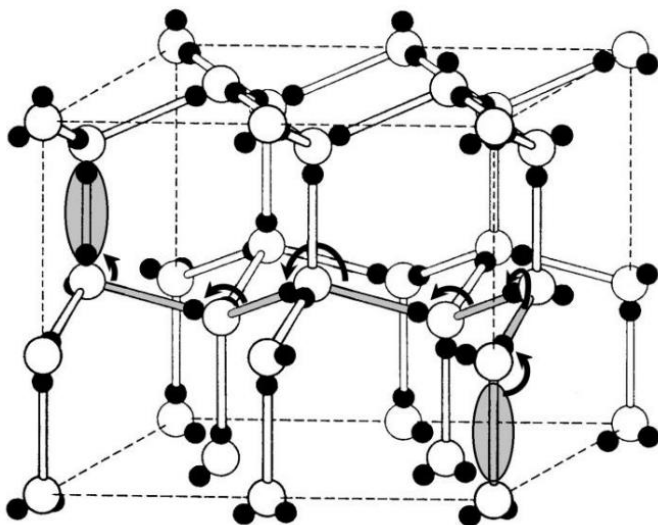


Рис. 2: Правила льда и процесс образования пары дефектов связей в гексагональной модификации льда. Светлые кружки обозначают ионы кислорода, темные – протоны, серые овалы – дефекты связей.

В этом же разделе описана теория динамических процессов, которая основана на модели классических квазичастиц, сформулированы основные достижения и нерешенные проблемы, часть из которых стала предметом исследования в данной диссертации.

Во втором разделе дано описание спинового льда, его связи с геометрически фрустрированными системами, обоснована аналогия между обыкновенным и спиновым льдом, описан эффект самоэкранирования дипольного взаимодействия, объясняющий вырождение основного состояния. В спиновом льде второе правило льда выполняется автоматически, а первое сводится к условию: два спина из четырех, примыкающих к каждой вершине, направлены в вершину, а два других из нее. Нарушения этого правила, показаны на рисунке 3, они несут эффективный магнитный заряд, и могут рассматриваться как эффективные магнитные монополи, играющие фундаментальную роль в динамических процессах в спиновом льде.

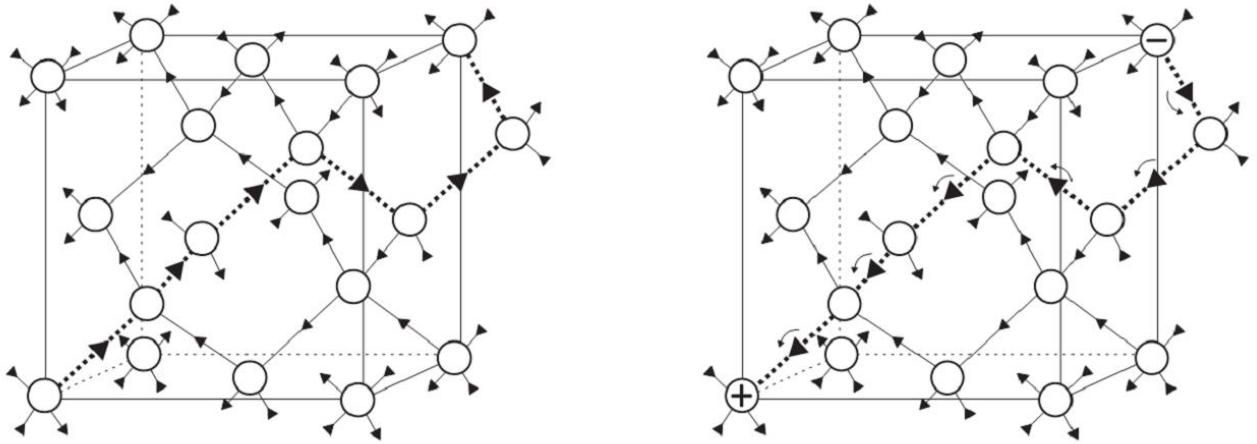


Рис. 3: Слева спиновая конфигурация, удовлетворяющая правилам льда: два спина в вершину и два спина из вершины. Справа показан переворот спинов вдоль связей, изображенных точками, который приводит к нарушению этого правила и к образованию пары магнитных монополей (вершины с плюсом и минусом), соединенных ориентированными вдоль струны спинами.

В третьем, заключительном разделе первой главы, подробно описаны искусственные магнитные структуры, поведение которых также описывается правилами льда, и которые называются искусственным спиновым льдом. Один из примеров таких систем схематично приведен на рисунке 4.

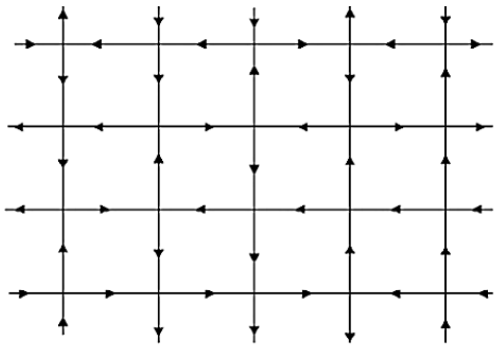


Рис. 4: Схематичное изображение квадратного искусственного спинового льда. На связях решетки находятся вытянутые вдоль связей ферромагнитные островки. Выполняется правило: два спина в вершину и два других из вершины.

В этом разделе также описаны проблемы обычного алгоритма метода Монте-Карло при применении к моделированию спинового льда, в частности проблема локальных минимумов энергии, поставлена задача создания алгоритма метода Монте-Карло, свободного от этих недостатков.

Во второй главе данной диссертационной работы более детально описаны причины образования состояния типа спинового льда и правил льда в магнитных системах типа $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7^{2-}$, где A^{3+} – магнитный, редкоземельный ион, B^{4+} – ион переходного металла. Также дано более развернутое описание эффективных магнитных монополей и их свойств, описана теория динамических процессов в спиновом льде, основанная на рассмотрении магнитных монополей как классических квазичастиц и на термодинамике неравновесных процессов. С помощью этой теории получено выражение для динамической магнитной восприимчивости (отклик на полное магнитное поле, являющееся суммой внешнего поля и поля магнитных монополей):

$$\tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) + \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau + \tau D q^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \quad (1)$$

Здесь g – эффективный магнитный заряд положительного магнитного монополя, $\Phi = (8/\sqrt{3})ak_B T$, a – расстояние между центрами смежных тетраэдров, ω – частота, q_α – компоненты волнового вектора, D – коэффициент диффузии магнитных монополей, время релаксации определяется формулой

$$\tau = k_B T / (2\Phi D n_0) \quad (2)$$

где n_0 – равновесная концентрация магнитных монополей.

Если положить волновой вектор и частоту равными нулю, то для магнитной проницаемости, характеризующей отклик на однородное и постоянное магнитное поле, получается выражение

$$\mu = 1 + \sqrt{3}\pi g^2 / (2ak_B T) > 1 \quad (3)$$

При характерных для исследований спинового льда низких температурах, равных $T = 1.0\text{К}$ и $T = 0.2\text{К}$ из этой формулы получаем значения $\mu = 9$ и $\mu = 42$ соответственно. Таким образом, спиновый лед в этой области температур является очень сильным парамагнетиком. Нормальная компонента индукция магнитного поля на границе спинового льда с вакуумом непрерывна, так как действительные магнитные заряды отсутствуют, а соответствующая напряженность магнитного поля в спиновом льде в μ раз меньше. Только в этом смысле можно говорить об экранировании магнитного поля магнитными

монополями. С другой стороны, мнимая часть магнитной восприимчивости (1) при нулевом значении волнового вектора дает магнитную проводимость вида

$$\sigma_{mag}(\omega) = \frac{2\omega^2 \tau^2 \sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

где $\sigma_0 = gb n_0$ – парциальная проводимость магнитных монополей, b – подвижность магнитных монополей. Из этой формулы видно, что статическая магнитная проводимость равна нулю, что означает невозможность постоянного магнитного тока. Физически это является следствием того, что движение магнитных монополей поляризует магнитные моменты на пути следования так, что дальнейшее движение новых магнитных монополей по этим путям невозможно (смотри рисунок 3). В конечном итоге в основе этого результата лежит отсутствие истинного магнитного заряда, эффективный магнитный заряд магнитных монополей является всегда поляризационным.

Флуктуационно-диссипативная теорема связывает восприимчивости и корреляционные функции. С ее помощью из формулы (1) было получено выражение для динамической корреляционной функции:

$$\tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \frac{\sqrt{3}g^2}{8a} \left[\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{1 + \tau D q^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} e^{-(1/\tau + Dq^2)t} \right] \quad (5)$$

При стремлении температуры к нулю время релаксации стремится к бесконечности, и формула (5) дает дипольные корреляции:

$$\tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \frac{\sqrt{3}g^2}{8a} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) \quad (6)$$

так как выражение в скобках, есть Фурье-образ дипольной функции. Причем это выражение не зависит от времени, то есть выполняется и в пределе бесконечного времени. Таким образом, при таком порядке предельных переходов (сначала температура к нулю, затем время к бесконечности) результат данной диссертации воспроизводит известный результат для равновесных корреляционных функций в основном состоянии [9]. При обратном порядке предельных переходов, формула (5) дает нулевую корреляционную функцию. Это означает, что равновесная корреляционная функция обращается в нуль при любой сколь-угодно низкой температуре.

В третьей главе диссертации рассмотрены статические и динамические свойства обыкновенного льда. Задача вычисления динамических восприимчивостей и динамических корреляционных функций для льда решается обобщением метода, использованного в главе 2 для исследования спинового льда. Обобщение заключается в использовании дополнительного вида классических квазичастиц: дефектов связей, аналоги которых отсутствуют в спиновом льде. Рождение и движение ионных дефектов (H_3O^+ , OH^- , кислородные вершины с тремя и одним протоном) и дефектов связей (D, L , связи с двумя и нулем протонов) приводят к изменению протонных конфигураций, то есть описывают релаксацию протонной системы во внешнем электрическом поле. Решение задачи о движении дефектов и изменении ими протонных конфигураций позволяет полностью описать отклик на приложенное поле, тем самым найти восприимчивость и с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы найти корреляционные функции поляризации. Таким способом было найдено выражение для обобщенной диэлектрической проницаемости, которая описывает отклик на электрическое поле, создаваемое внешними источниками и перераспределенными заряженными дефектами, и которая связана с электрической проводимостью соотношением

$$\tilde{\varepsilon}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{\infty} \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) \quad (7)$$

Здесь $\varepsilon_{\infty} = 3.2$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость льда, которая обусловлена электронами и малыми смещениями ионов, а тензор электрической проводимости и время релаксации даются выражениями

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_t (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_{\alpha} \hat{q}_{\beta}) + \sigma_l \hat{q}_{\alpha} \hat{q}_{\beta} \quad (8)$$

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right)^{-1} / (1 - i\omega\tau) \quad (9)$$

$$\frac{1}{\tau} = \Phi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right) \quad (10)$$

Здесь $\hat{q}_{\alpha} = q_{\alpha}/q$ – компоненты единичного волнового вектора, σ_t – поперечная проводимость, τ – время поперечной релаксации, $\sigma_k = |e_k| \mu_k n_{0k}$ – парциальные

проводимости дефектов H_3O^+, OH^-, D, L при $k = 1, 2, 3, 4$ соответственно. Выражение для продольной проводимости σ_l и времени продольной релаксации $\tilde{\tau}$ отличаются от (9,10) только заменой парциальных проводимостей на величины $\tilde{\sigma}_k = \sigma_k i\omega / (i\omega - q^2 D_k)$.

Для иллюстрации этих довольно громоздких выражений приведем несколько предельных выражений и графики зависимости действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемости от частоты. Для тензора статической проводимости в однородном электрическом поле получено следующее выражение

$$\sigma_{\alpha\beta}(\vec{q} = 0, \omega = 0) = \frac{e^2 \delta_{\alpha\beta}}{e_1^2 / (\sigma_1 + \sigma_2) + e_3^2 / (\sigma_3 + \sigma_4)} \quad (11)$$

Откуда видно, что статическая проводимость в однородном поле изотропна, не равна нулю и определяется неосновными носителями (в беспримесном льде неосновными носителями являются ионные дефекты, то есть $\sigma_1 + \sigma_2 \ll \sigma_3 + \sigma_4$).

Действительная часть статической диэлектрической проницаемости в однородном поле дается выражением

$$\text{Re } \varepsilon = \varepsilon_\infty + 4\pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2 \tau / \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right) \quad (12)$$

При выполнении условия $(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1 = (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3$ статическая диэлектрическая проницаемость льда сравнительно невелика, равна 3.2, что объясняется следующим образом. При приложении электрического поля в начальный момент большой ток переносится основными носителями, которые поляризуют водородные связи определенным образом. Если бы неосновных носителей не существовало (как в спиновом льде), то ток прекратился бы, и лед был сильно поляризован. Неосновные носители могут двигаться в поляризованном льде, перенося транспортный ток и деполяризуя водородные связи. При этом транспортный ток и статическая электрическая проводимость, определяются неосновными носителями (то есть носителями с меньшей парциальной проводимостью). При выполнении отмеченного выше условия процессы поляризации и деполяризации в точности компенсируются, в результате статическая диэлектрическая проницаемость имеет минимальное значение, равное высокочастотной проницаемости. В беспримесном льде парциальная

проводимость ионных дефектов много меньше соответствующей проводимости дефектов связей, поэтому для статической диэлектрической проницаемости льда имеет место следующее выражение

$$\operatorname{Re} \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi e^2}{\Phi} \approx 3.2 + \frac{23765,23}{T} \quad (13)$$

В точке плавления статическая диэлектрическая проницаемость имеет значения около 90 и увеличивается с понижением температуры обратно пропорционально температуре (закон Кюри), что достаточно точно соответствует эксперименту.

Если использовать экспериментальные значения коэффициентов диффузии и энергий возбуждения дефектов [10], то для частотной зависимости действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемости можно получить следующие графики:

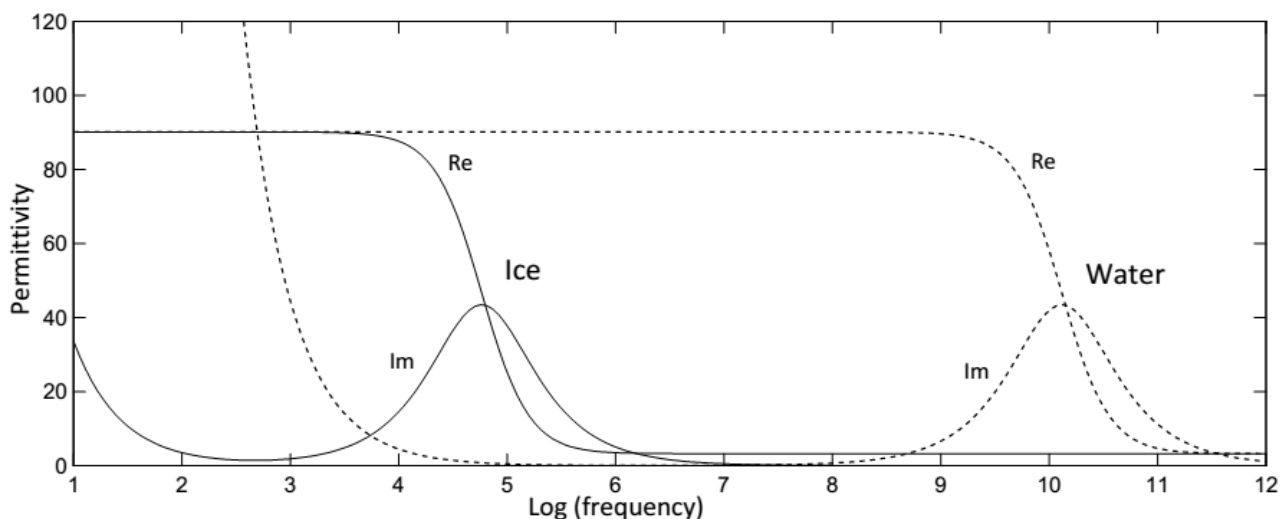


Рис. 5: Частотные зависимости действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемостей льда и “воды”.

Интересно отметить, что если в полученных формулах для льда изменить энергию образования пары дефектов связей во льду 0.68 эВ на 0.1 эВ, то графики для частотной зависимости диэлектрической проницаемости качественно сохраняют свою форму (смотри рисунок 5), но время релаксации уменьшится на 6 порядков. При этом, новые кривые будут близки к экспериментальным зависимостям для воды при температурах, близких к температуре плавления льда. Этот результат указывает на качественное сходство механизмов протонного транспорта во льду и в воде.

В четвертой главе исследуются корреляции и упорядочение в двумерном (квадратном), искусственном спиновом льде. В первом разделе этой главы описаны различные реализации искусственных спиновых льдов, постановка задачи о численном моделировании.

Во втором разделе описан новый алгоритм порождения случайных спиновых конфигураций конечного спинового кластера. На первом этапе этого алгоритма порождалась полностью случайная спиновая конфигурация: ориентация каждого спина выбиралась в одном из двух возможных направлений с вероятностью, равной $1/2$. При этом спиновая конфигурация содержала большое число нарушений правил льда, которые отжигались на втором этапе с помощью обычного алгоритма Метрополиса. В результате, получалась случайная спиновая конфигурация, удовлетворяющая правилам льда, которая и использовалась при расчетах. Вычислялись моменты намагниченности различных порядков и число конфигураций при заданной намагниченности. Число спинов варьировалось до 77224, в отдельных случаях до 19860204, а число шагов процедуры Монте-Карло бралось равным $10^5 - 10^6$. Результаты моделирования сравнивались с соответствующими результатами для системы спинов без взаимодействия.

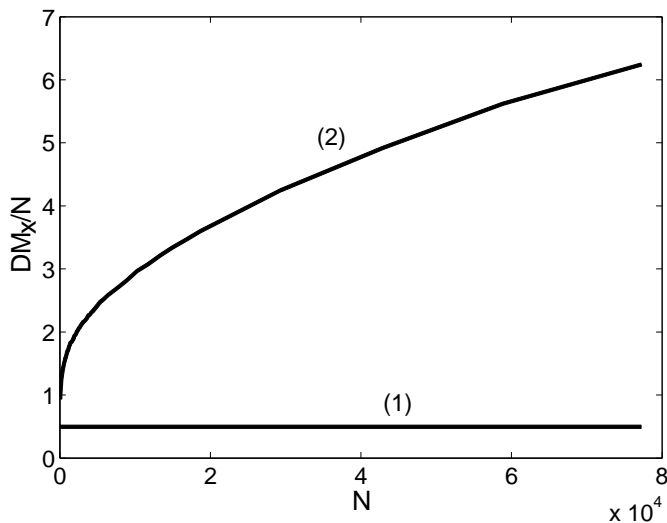


Рис. 6: Дисперсия проекции намагниченности к числу спинов от числа спинов без взаимодействия (1) и для системы с правилами льда (2).

Для дисперсии проекции намагниченности как функции числа спинов в кластере была получена зависимость, изображенная на рисунке 6. Линия (1) соответствует центрально-предельной теореме, согласно которой дисперсия пропорциональна числу спинов, тогда как линия (2) показывает нарушение

центрально-предельной теоремы для системы спинов с правилами льда. Зависимость (2) может быть аппроксимирована выражением

$$DM_x/N = a + bN^\alpha \quad (14)$$

где значение показателя степени равно $\alpha = 0.37$. Эта зависимость согласуется со следующей зависимостью корреляционной функции спинов от расстояния

$$K(r) \propto r^{-2+\beta} \quad (15)$$

с показателем степени $\beta = 0.74$. Таким образом, корреляционная функция убывает значительно медленнее, чем дипольные корреляции в двух измерениях, убывающие как обратный квадрат расстояния. Корреляции в двумерном случае приводят к фактической неприменимости подхода, используемого для трехмерных систем. Действительно, в этом подходе предполагается, что распределение намагниченности описывается формулой:

$$P\{\bar{M}\} \propto \exp[S(\bar{M})], \quad S(\bar{M}) = S(0) - \frac{K}{2} \bar{M}^2 \quad (16)$$

Так как полная намагниченность пропорциональна числу спинов, то при экстенсивности энтропии, константа перед квадратом намагниченности должна иметь вид $K \propto N^{-1}$. Отклонение от этой зависимости свидетельствует о неэкстенсивности условной энтропии. Зависимости величины K от числа частиц приведены на рисунке 7.

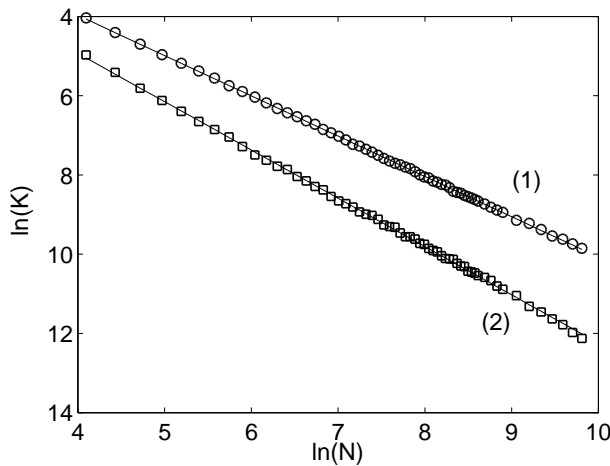


Рис. 7: Зависимость величины $K = \partial[\ln P(M)]/\partial(M^2)$, то есть коэффициента в разложении условной энтропии по квадрату намагниченности, от числа спинов для невзаимодействующих спинов (1) и для спинов с правилами льда (2).

Приведенные результаты моделирования для системы спинов без взаимодействия, кривая 1, действительно согласуются с зависимостью $K \propto N^{-1}$, в то время как для системы спинов с правилами льда коэффициент K убывает быстрее, что означает большее значение дисперсии намагниченности (коэффициент K обратно пропорционален дисперсии). В конечном итоге рост дисперсии означает наличие более сильных корреляций между спинами и согласуется с результатом, изображенным на рисунке 7.

В математическом отношении оба результата являются следствием нарушения центрально-предельной теоремы для системы коррелированных спинов. Фактически, этот результат означает, что короткодействующее взаимодействие между ближайшими соседями, задаваемое правилами льда, приводит к дальнодействующим корреляциям, что в свою очередь нарушает условие применимости центрально-предельной теоремы, которое заключается в независимости (некоррелированности) случайных величин.

В заключение этой главы нарушение центрально-предельной теоремы продемонстрировано явно. Для этого построен график “экспериментальной”, то есть полученной в результате моделирования, функции распределения и методами математической статистики проверена гипотеза о ее нормальной форме. Результат проверки показывает, что эта гипотеза должна быть отвергнута при любой доверительной вероятности.

В пятой главе данной диссертации рассматриваются задачи о возможных нарушениях правил льда. Основной результат этой главы сводится к следующему. При фиксированной, то есть независимой от концентрации, энергии образования пары квазичастиц E их концентрация определяется законом Аррениуса $n \propto \exp(-E/2k_B T)$. Однако, квазичастицы обладают эффективными зарядами, и между ними существует соответствующее кулоновское взаимодействие. Образование пары свободных дефектов можно разделить на два этапа (смотри рисунки 1,2,3). На первом этапе происходит образование пары квазичастиц, разделенных минимальным расстоянием, а на втором этапе их разделение на большие расстояния, где их можно считать практически невзаимодействующими. Энергия, затрачиваемая на втором этапе против сил кулоновского притяжения, уменьшается с ростом концентрации других квазичастиц благодаря эффекту экранирования. В результате рост концентрации квазичастиц приводит к уменьшению полной энергии образования, что в свою очередь приводит к росту концентрации. Эта положительная обратная связь при некоторой температуре приводит к резкому,

скачкообразному росту концентраций нарушений правил льда, то есть фактически к разрушению основного состояния.

В первом разделе этой главы рассмотрена более простая задача о разрушении основного состояния спинового льда. Для этого вычислена свободная энергия спинового льда при фиксированной концентрации магнитных монополей и исследованы ее минимумы. Показано, что при критической температуре действительно происходит фазовый переход первого рода с резким увеличением концентрации монополей. Исследована фазовая диаграмма, показано наличие критической точки, выше которой резкий переход отсутствует.

Во втором разделе этой главы рассмотрена аналогичная задача в применении к обыкновенному льду, которая является более сложной. В этом случае свободная энергия вычисляется как функция концентраций пар ионных дефектов и пар дефектов связей, то есть как функция двух переменных. Равновесные концентрации дефектов определяются абсолютными минимумами свободной энергии. Их исследование привело к следующим результатам. В обыкновенном льде имеется фазовый переход, и свободная энергия имеет вид, изображенный на рисунке 8.

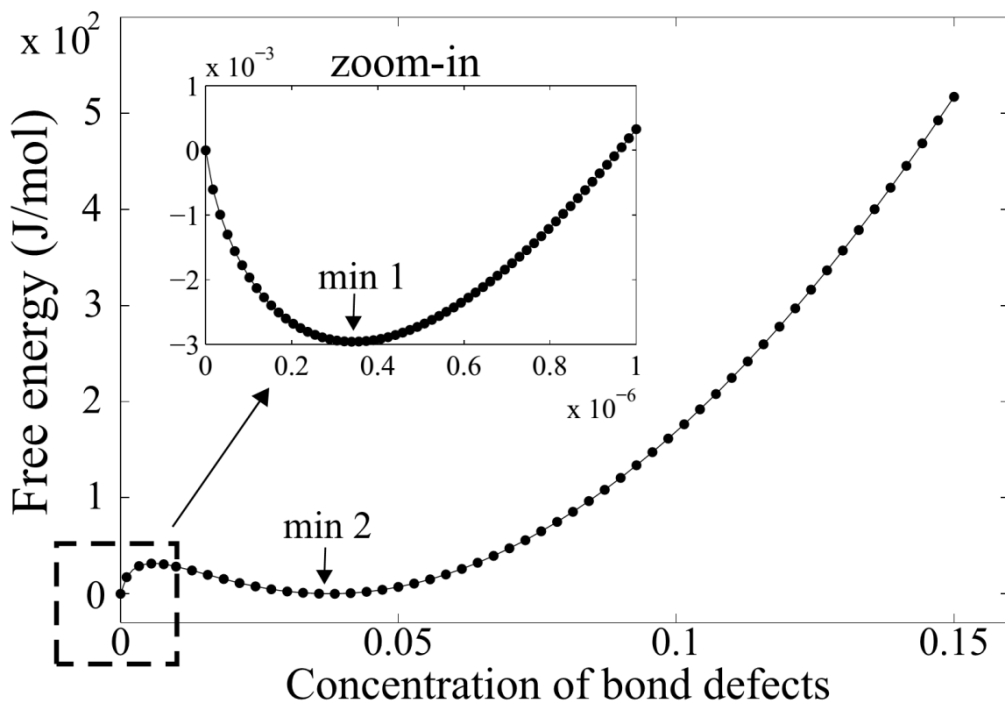


Рис. 8: Свободная энергия протонной подсистемы, как функция концентрации дефектов связей, при температуре фазового перехода первого рода $T_m=273\text{K}$.

Численные значения энергий активации ионных дефектов равны 1.40 эВ, 0.74 эВ для льда и воды, что заметно больше, чем соответствующие энергии активации для дефектов связей 0.68 эВ и 0.14 эВ. Эта разница в энергиях приводит к тому, что концентрация дефектов связей примерно на 6 порядков выше концентрации ионных дефектов как ниже, так и выше точки фазового перехода. По этой причине свободная энергия с хорошей точностью может считаться функцией только одной переменной, а именно концентрации дефектов связей. В точке фазового перехода свободная энергия имеет два минимума, соответствующих двум фазам.

На рисунке 9 изображены зависимости концентраций квазичастиц от температуры, рассчитанные в рамках предложенной модели. Скачкообразное изменение концентраций соответствует фазовому переходу.

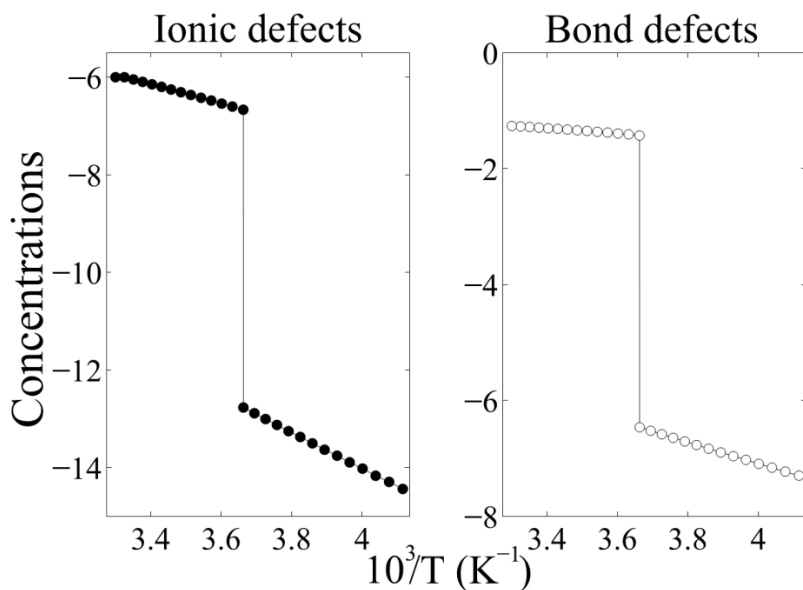


Рис. 9: Логарифмы относительных концентраций ионных дефектов и дефектов связей как функции обратной температуры.

Концентрации дефектов в результате фазового перехода увеличиваются примерно на 6 порядков, что означает такое же уменьшение времен релаксации. Это позволяет интерпретировать высокотемпературную фазу как фазу с жидким состоянием системы водородных связей.

В заключение этой главы подчеркивается важность промежуточной фазы с жидким состоянием системы водородных связей для описания плавления льда и для интерпретации физических свойств льда в нанопорах, в поверхностном слое льда и вблизи границ с другими твердыми телами.

Заключение

В данной диссертации вычислены динамические восприимчивости и динамические корреляционные функции в спиновом и обыкновенном льде, изучены корреляции в двумерном искусственном спиновом льде, показано, что в системах с правилами льда могут существовать фазовые переходы первого рода, проявляющиеся в резком разрушении правил льда.

В заключении диссертации обсуждены перспективные направления исследований, включающие квантовые обобщения рассмотренных моделей, изучение систем с правилами льда вблизи поверхности и изучение электронных спектров. Полученные результаты могут быть использованы при создании устройств хранения и обработки информации на основе искусственного спинового льда, а также при описании электрических свойств льда и воды.

Публикации автора по теме диссертации

[A1] Рыжкин, И.А. Экранирование магнитного поля магнитными монополями в спиновом льде / И.А. Рыжкин, М.И. Рыжкин // Письма в ЖЭТФ – 2011. –Т. 93. – Вып. 7. – с. 426-430.

[A2] Рыжкин, И.А. Об устойчивости кулоновской фазы в спиновом льде при конечной температуре / И.А. Рыжкин, А.В. Клюев, М.И. Рыжкин, И.В. Цыбулин // Письма в ЖЭТФ – 2012. – Т. 95. – Вып. 6. – с. 330-335.

[A3] Ryzhkin, M.I. Dynamic susceptibility and dynamic correlations in spin ice / M.I. Ryzhkin, I.A. Ryzhkin, and S.T. Bramwell // EPL – 2013. – Vol. 104. – No. 3. – pp. 37005(1)-37005(6).

[A4] Рыжкин, М.И. Неэкстенсивность энтропии и негауссово распределение намагниченности в двумерном спиновом льде / М.И. Рыжкин // Письма в ЖЭТФ – 2013. – Т.98. – Вып.9. – с. 602-607.

[A5] Клюев, А.В. Обобщенная диэлектрическая проницаемость льда / А.В. Клюев, И.А. Рыжкин, М.И. Рыжкин // Письма в ЖЭТФ – 2014. – Т. 100. – Вып. 9. – с. 683-687.

[A6] Ryzhkin, M.I. Liquid state of hydrogen bond network in ice / M.I. Ryzhkin, A.V. Klyuev, V.V. Sinitsyn, I.A. Ryzhkin // JETP Letters – 2016. –Vol. 104. – No. 4. – (accepted, article code: pqyf-1837d).

Список литературы

- [1] Bernal, J.D. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions / J.D. Bernal, and R.H. Fowler // J. Chem. Phys. – 1933. – Vol. 1. – No. 8. – pp. 515-548.
- [2] Pauling, L. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement / L. Pauling // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57. – No. 12. – pp. 2680-2684.
- [3] Harris, M.J. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, and K.W. Godfrey // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79. – No. 13. – pp. 2554-2557.
- [4] РЫЖКИН, И.А. О магнитной релаксации в перхлоратных окислах редкоземельных металлов / И.А. РЫЖКИН // ЖЭТФ – 2005. – Т. 128. – Вып. 3. – с. 559-566.
- [5] Castelnovo, C. Magnetic monopoles in spin ice / C. Castelnovo, R. Moessner, and S.L. Sondhi // Nature – 2008. – Vol. 451. – No. 1. – pp. 42-45.
- [6] Dirac, P.A.M. Quantized Singularities in the Electromagnetic Field / P.A.M. Dirac // Proc. Roy. Soc. – 1931. – Vol. A133. – No. 1. – pp. 60-72.
- [7] Wang, R.F. Artificial ‘spin ice’ in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands / R.F. Wang, C. Nisoli, R.S. Freitas, J. Li, W. McConville, B.J. Cooley, M.S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V.H. Crespi, and P. Schiffer // Nature – 2006. – Vol. 439. – No. 1. – pp. 303-306.
- [8] Молотков, С.Н. Простой контрпример для Z_2 -классификации топологических изоляторов, основанной на соответствии объем-граница / С.Н. Молотков, М.И. РЫЖКИН // Письма в ЖЭТФ – 2015. – Т.102. – Вып.3. – с. 216-224.
- [9] Isakov, S.V. Dipolar Spin Correlations in Classical Pyrochlore Magnets / S.V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S.L. Sondhi // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 93. – No. 16. – pp. 167204(1)-167204(4).
- [10] Petrenko, V.F. Physics of Ice / V.F. Petrenko, and R.W. Whitworth. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – p. 77.