

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи

РЫЖКИН Михаил Иванович

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

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф. – м. н., профессор
С.Н. Молотков

Черноголовка – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Обзор литературы по теме диссертации	16
1.1 Обыкновенный лед.....	16
1.2 Спиновый лед.....	31
1.3 Искусственный спиновый лед.....	43
2 Статические и динамические свойства спинового льда	50
2.1 Модель магнитных монополей.....	50
2.2 Динамическая магнитная восприимчивость спинового льда.....	57
2.3 Корреляционные функции намагниченности в спиновом льде.....	65
3 Статические и динамические свойства обыкновенного льда	69
3.1 Диэлектрическая проницаемость обыкновенного льда.....	69
3.2 Корреляционные функции поляризации в обыкновенном льде.....	76
3.3 Различие моделей спинового и обыкновенного льдов.....	77
3.4. Обобщенная диэлектрическая проницаемость воды.....	82
4 Корреляции в искусственном спиновом льде	84
4.1 Экспериментальные реализации искусственного спинового льда.....	84
4.2 Численное моделирование двумерного спинового льда.....	87
4.3 Особенности корреляций в двумерном спиновом льде.....	91
5 Устойчивость основного состояния	99
5.1 Разрушение основного состояния спинового льда	99
5.2 Жидкое состояние системы водородных связей.....	105
5.3 Механизм плавления льда	114
Заключение	119
Литература	122
Приложение А	135

Введение

В последние 20 лет в физике конденсированного состояния образовалось и интенсивно развивается новое направление, которое можно коротко охарактеризовать как физика систем с правилами льда. К таким системам, прежде всего, относится ряд модификаций водяного льда и сама вода, при исследовании которых и были впервые сформулированы правила льда, характеризующие распределение протонов по водородным связям. Для этих веществ характерна тетраэдрическая структура водородных связей, на которых существует по две возможные позиции для протонов. Так как число возможных позиций вдвое больше числа протонов, то они могут быть распределены по этим позициям многими способами. При этом в распределении протонов должны быть выполнены два ограничения, называемые правилами льда: (1) два и только два протона вблизи каждого иона кислорода, (2) один и только один протон на каждой водородной связи [1].

Полинг предположил, что все распределения протонов, удовлетворяющие правилам льда, имеют одинаковую энергию, то есть энергетически вырождены [2]. По оценке Полинга число таких конфигураций, называемых также конфигурациями Бернала-Фаулера, с хорошей точностью равно $(3/2)^N$, где N - число молекул воды в кристалле. Таким образом, система с правилами льда оказывается экспоненциально вырожденной, и такое сильное вырождение дает ненулевую энтропию на одну молекулы при нулевой температуре.

Долгое время лед и вода, в которой согласно современным представлениям в значительной мере сохраняется тетраэдрическая структура водородных связей льда, считались единственными системами, для которых характерны правила льда. Многие из особенностей физических свойств льда и воды были объяснены именно правилами льда и связанного с ним экспоненциального вырождения конфигураций Бернала-Фаулера. Однако, в 1997 году была обнаружена еще одна конкретная физическая система, описываемая правилами льда [3]. Этой системой оказалось магнитное соединение $Ho_2Ti_2O_7$, в котором, несмотря на заметное

обменное взаимодействие между магнитными моментами редкоземельных ионов, упорядочение отсутствовало до температур в несколько сотых градуса Кельвина. Авторы работы [3] объяснили отсутствие упорядочения правилами льда и вырождением, характерным для обыкновенного 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, так как связь может находиться только в двух состояниях, соответствующих водородной связи с одним протоном. В то же время, первое правило льда аналогично условию: два спина из четырех, окружающих вершину алмазной решетки, направлены в вершину, а два других из вершины. Вскоре были обнаружены и другие магнитные системы с аналогичным химическим составом и с аналогичными магнитными свойствами, теперь также называемые спиновым льдом. С этого времени исследования систем с правилами льда стали бурно развиваться.

Новый импульс для развития системы с правилами льда получили в результате предсказания и обнаружения в спиновом льде магнитных аналогов ионных дефектов обыкновенного льда [4,5], которые удивительным образом напоминают магнитные монополи Дирака [6]. С этого момента число публикаций, посвященных исследованиям систем с правилами льда стало расти еще быстрее. В 2006 году была опубликована работа [7], в которой сообщалось о создании и исследовании искусственной магнитной системы, поведение которой описывалось правилами льда. Эта система состояла из островков пермаллоя, образующих на поверхности кремния квадратную решетку, и была названа авторами искусственным спиновым льдом. Вскоре были получены искусственные спиновые льды и другой структуры, и с другими физическими характеристиками, что позволяет провести проверку многих теоретических концепций и предсказаний [8]. Важное значение имеет возможность определять локальную магнитную структуру и возможность манипулировать магнитной структурой искусственного, двумерного спинового льда с помощью сканирующих магнитных

микроскопов. Эти возможности открывают широкие перспективы для практического использования искусственного спинового льда в качестве принципиально новых устройств записи, хранения и обработки информации.

Таким образом, в настоящее время существуют следующие системы, поведение которых может быть описано правилами льда: обыкновенный лед, вода, трехмерный спиновый лед, и искусственный спиновый лед. С фундаментальной точки зрения эти системы интересны прежде всего тем, что основное состояние этих систем экспоненциально вырождено, что приводит к глубоким и очень необычным физическим следствиям. Во-первых, следует отметить нарушение третьего закона термодинамики: как уже отмечалось выше, в таких системах при нулевой абсолютной температуре существует ненулевая энтропия на одну молекулу или на магнитный атом. Во-вторых, экспоненциальное вырождение приводит к отсутствию фазовых переходов типа упорядочения с локальным параметром порядка, однако остается открытым вопрос о существовании фазовых переходов нового типа с нелокальным, топологическим параметром порядка. В-третьих, динамика таких систем при низких температурах становится очень медленной и характеризуется эффектами памяти. В-четвертых, правила льда эквивалентны сильному взаимодействию между составляющими элементами, поэтому системы с правилами льда часто относят к классу сильно коррелированных систем. Однако, несмотря на сильное взаимодействие, дальний порядок в таких системах отсутствует даже при самых низких температурах, а корреляционные функции изменяются с расстоянием как энергия взаимодействия двух диполей, то есть степенным образом. В-пятых, слабо возбужденные состояния систем с правилами льда могут быть описаны на языке квазичастиц, которые имеют большее сходство со струнами, чем с точечными частицами: протонные дефекты в обыкновенном льде и магнитные монополи в спиновом льде. Наконец, вырождение основного состояния систем с сильным взаимодействием оказалось связано с явлением фрустрации: невозможностью удовлетворить всем локальным правилам упорядочения. В результате фрустраций появляется экспоненциально большое число

вырожденных состояний. Фундаментальная роль фрустраций в формировании правил льда позволяет рассматривать системы с правилами льда, как частный случай фрустрированных систем.

В большинстве работ системы с правилами льда рассматриваются классически, исследования квантовых эффектов в таких системах только начинаются и могут привести к необычным и важным результатам. С физической точки зрения классические системы с правилами льда наиболее близки к квантовым системам, называемым квантовой спиновой жидкостью, иногда спиновый лед называют классическим аналогом спиновой жидкости [9]. По этой причине, классические системы с правилами льда могут помочь более наглядно представить свойства спиновой жидкости, а с другой стороны свойства спиновой жидкости могут дать представление о роли квантовых эффектов в системах с правилами льда. Основные перспективы получения необычных результатов в квантовых системах с правилами льда связаны с сильным вырождением основного состояния. Это вырождение означает, что любое даже очень слабое возмущение может кардинальным образом влиять на свойства вырожденной системы. С другой стороны из большого числа вырожденных состояний может быть образовано когерентное квантовое состояния с необычными свойствами.

Все перечисленное делает системы с правилами льда актуальными с фундаментальной, теоретической точки зрения. Но изучение систем с правилами льда имеет большое значение и в прикладном отношении. Выше уже отмечалась возможность создания принципиально новых устройств для хранения и обработки информации на основе искусственного спинового льда. Еще более широкие приложения связаны со свойствами льда и воды. Действительно, вода и лед окружают нас повсеместно, а их физические свойства имеют большое значение не только для приложений, но и для самого существования жизни на Земле. Адгезия льда к линиям электропередач, элементам самолетов, судов, нефтедобывающих платформ, мостов и к элементам других строительных конструкций важная проблема, адекватное 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 создают серьезные проблемы в условиях холодного климата. Результаты исследований по физике льда и воды представляют интерес и для других естественно научных дисциплин: для химии (химия растворов), для гляциологии (текучесть ледников), для биологии (водородная связь и протонный транспорт), геофизики (поведение мерзлых грунтов), для астрофизики (роль льда в образовании планет, свойства льда в условиях планет гигантов).

Физическими свойствами льда и воды, как широко распространенных и важных для существования человека веществ, ученые интересовались с давних времен. При этом современный этап изучения этих веществ наступил только в начале 30-х годов прошлого века с развитием техники рентгеноструктурного анализа и развитием квантово-механических представлений о структуре конденсированных сред. Новые этапы в изучении физики льда и воды наступили в середине двадцатого века в связи с развитием метода рассеяния медленных нейтронов (напомним, что протоны практически не рассеивают рентгеновские лучи), и в конце двадцатого века в связи с развитием методов компьютерного моделирования. Другой класс систем с правилами льда, спиновый лед, был открыт и стал интенсивно исследоваться в самое последнее время. Несмотря на длинную историю исследований и большое количество работ, которые можно отнести к сформулированному направлению, целый ряд свойств и явлений остается неисследованным. Так до сих пор окончательно не решен вопрос о причинах и о точности вырождения конфигураций (протонных или спиновых), удовлетворяющих правилам льда. С точностью вырождения и с возможным наличием упорядоченной конфигурации с наименьшей энергией связано, в частности, решение долго дискутируемого вопроса о существовании ферроэлектрического льда. Следует также отметить, что аналогия между обыкновенным и спиновым льдом позволила значительно продвинуться в решении вопроса о точности вырождения. Тем не менее, влияние квантовых эффектов и фононов на вырождение до сих пор не изучено. Также не изучен

вопрос о влиянии на правила льда такого “дефекта” кристаллической решетки как поверхность: выполняются ли правила льда вблизи поверхности? Этот вопрос имеет непосредственное значение для описания физических свойств льда в приповерхностном слое, что в свою очередь определяет такие свойства обыкновенного льда, как смерзание снега, текучесть ледников, адгезию льда. Существует ли спиновый аналог квазижидкого слоя обыкновенного льда? Наконец, отметим третий тип до конца нерешенных задач, который связан с отклонениями от правил льда. Дело в том, что правила льда описывают основное состояние системы, которое при приложении достаточно слабых внешних воздействий является жестким, то есть релаксация или динамика при полностью выполненных правилах льда отсутствует. Как же объяснить такие явления как электрическую поляризацию и электрический ток под действием слабого электрического поля, или появление намагниченности и “магнитного тока” под действием слабого магнитного поля? Какие фазовые переходы могут существовать в системах с правилами льда, какими причинами могут быть нарушены правила льда и к каким физическим последствиям это приведет? Перечисленные выше вопросы находятся в центре внимания современных исследований в данной области, их решение может привести к интересным результатам, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение.

Цели и задачи исследования

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 мы решаем следующие конкретные задачи. Во-первых, мы изучаем линейный отклик систем с правилами льда на внешние воздействия. Для этого мы используем понятие классических квазичастиц для описания слабо возбужденных состояний и на их основе изучаем отклик на приложенные воздействия. Результаты вычислений выражаются через динамические

восприимчивости (магнитная восприимчивость, магнитная проводимость, диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость). На основе полученных восприимчивостей можно вычислить такие характеристики как экранирование полей, электрические и магнитные токи. Во-вторых, мы изучаем поведение динамических корреляционных функций 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 двумерного спинового льда. Решение этой задачи позволяет понять степень упорядоченности в системах с правилами льда. Третья задача, рассмотренная нами, относится к изучению разрушения правил льда. Мы покажем, что и в спиновом, и в обыкновенном льде, помимо постепенного или плавного разрушения правил льда с ростом температуры, существует резкое или скачкообразное разрушение правил льда, которое имеет характер фазового перехода первого рода, и может быть интерпретировано как плавление основного состояния. Наконец, четвертая задача, решаемая нами, состоит в изучении степени аналогии между обыкновенным и спиновым льдом, в выяснении количественных и качественных различий между ними.

Положения, выносимые на защиту

(1) Получено выражение для магнитной восприимчивости спинового льда как функции частоты и волнового вектора. Показана невозможность существования постоянного магнитного тока и исследована специфика экранировки магнитного поля магнитными монополями. Магнитный ток может быть только переменным, а магнитные монополи не экранируют внешнее магнитное поле.

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

(3) Показано, что корреляции намагниченности в трехмерном спиновом льде и электрической поляризации в обыкновенном льде имеют дипольный вид, то есть убывают с расстоянием как энергия взаимодействия двух диполей.

(4) Методом численного моделирования показано, что двумерный характер искусственного спинового льда приводит к нарушению дипольной зависимости корреляционной функции от расстояния, характерной для трехмерных систем (корреляционные функции с расстоянием как $r^{-1.26}$), к неэкстенсивной условной энтропии и к негауссовой функции распределения намагниченности.

(5) Показано, что в системах с правилами льда могут существовать фазовые переходы первого рода, проявляющиеся в резком, скачкообразном росте концентрации нарушений правил льда при повышении температуры. Эти переходы означают плавление фазы, определяемой правилами льда. В случае обыкновенного льда существование такого перехода, связанного с ростом концентрации дефектов связей, открывает возможность построить теорию плавления льда и использовать для описания электрических свойств воды результаты, полученные в физике льда.

Научная новизна

Результаты, перечисленные в пунктах 1,2,4,5, и часть результатов пункта 3 (корреляционные функции электрической поляризации в обыкновенном льде, динамические корреляционные функции при ненулевой температуре) предыдущего раздела являются полностью новыми. Часть результатов пункта 3 (равновесные корреляционные функции намагниченности в спиновом льде при нулевой температуре) были получены ранее в работах других авторов. Однако в данном исследовании они получены другим, значительно более простым методом. Впервые полученные зависимости динамических корреляционных функций от времени и от температуры позволяют выяснить область применимости ранее полученных результатов для равновесных корреляционных функций при нулевой температуре.

Научная и практическая значимость

Результаты исследования показывают, что метод классических квазичастиц (нарушений правил льда) дает адекватное и удобное описание динамических процессов в системах с правилами льда, что позволяет использовать его для описания других свойств и процессов в этих системах. Обобщение этого метода для учета квантовых эффектов может быть полезным и привести к новым фундаментальным результатам. Учет обнаруженной специфики корреляций в двумерных системах будет полезным при практической реализации систем хранения и обработки информации на основе искусственного спинового льда.

Результаты исследования фазовых переходов, проявляющихся в разрушении правил льда, объясняют аналогию и различие между электрическими свойствами воды и льда, дают возможность обоснованного описания электрических свойств воды в широком диапазоне частот и температур. Они также открывают новые возможности для построения теории плавления льда, для понимания природы квазижидкого приповерхностного слоя льда, для объяснения быстрого протонного транспорта в наноструктурах и для решения других вопросов, имеющих непосредственное практическое значение.

Наконец, принципиальное значение имеет выявленное различие моделей спинового и обычного льдов, а именно отсутствие постоянного магнитного тока в спиновом льде и существование постоянного электрического тока в обычном льде. Это различие показывает, что квазичастицы с магнитным зарядом в спиновом льде фактически являются только удобным способом описания сильно взаимодействующих магнитных моментов. Действительных магнитных зарядов, которые являются источником индукции магнитного поля, в спиновом льде не существует. С другой стороны, проведенная аналогия между спиновым и обычным льдом позволяет проводить их теоретическое исследование единым образом, а также ставит задачу поиска магнитных систем, которые более полно имитируют обычный лед, то есть магнитных систем, структура которых описывается не одним, а двумя правилами льда.

Методы исследования

В исследовании широко используется аналогия между различными реализациями систем с правилами льда: лед, вода, спиновый лед и искусственный спиновый лед. Эта аналогия позволяет единым образом описывать целый ряд физических процессов в указанных системах. Далее, основным методом исследования динамических процессов был метод классических квазичастиц или нарушений правил льда, который дает очень простое решение достаточно сложных задач. Помимо метода квазичастиц, для исследования двумерного спинового льда был использован метод Монте-Карло. Этот метод в нашем варианте имел ряд особенностей. Для описания корреляций между различными спинами, взаимодействующими согласно правилам льда, необходимо было породить совершенно случайные спиновые конфигурации. При этом было важно использовать максимально случайный алгоритм порождения конфигураций, который не вносил бы в спиновые конфигурации какой-либо порядок. Именно для этого и был использован метод Монте-Карло. При этом процедура рождения конфигураций и усреднения по ним на различных шагах фактически независимы, что позволяет проводить параллельные вычисления на большом числе процессоров. Это делает данный вариант метода Монте-Карло очень перспективным для рассмотрения больших систем и длинных вычислений.

Публикации по теме диссертации

1. 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.
2. Рыжкин, И.А. Устойчивость кулоновской фазы спинового льда при конечных температурах / И.А. Рыжкин, А.В. Ключев, М.И. Рыжкин, И.В. Цыбулин // Письма в ЖЭТФ – 2012. – Т. 95. – Вып. 6. – с. 330-335.
3. 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. 11. – pp. 37005(1)-37005(6).

4. 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. 603-607.
5. Ключев, А.В. Обобщенная диэлектрическая проницаемость обыкновенного льда / А.В. Ключев, И.А. Рыжкин, М.И. Рыжкин // Письма в ЖЭТФ – 2014. – Т. 100. – Вып. 9. – с. 683-687.
6. Ryzhkin, M.I. Liquid state of hydrogen bond network in ice / M.I. Ryzhkin, I.A. Ryzhkin, V.V. Sinitsyn, A.V. Klyuev // Nature Communications (under consideration).

Личный вклад автора

В работе (1) автор участвовал в проведении вычислений, в обсуждении результатов и в написании статьи. Работа (4) поставлена, выполнена и подготовлена к печати автором полностью самостоятельно. В остальных работах автор участвовал в постановке задач, в проведении расчетов, обсуждении результатов и в написании статей.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на Международной конференции по физике и химии льда “Electromagnetic properties of water ice”, A.V. Klyuev, and M.I. Ryzhkin, Poster, International Symposium PCI-2014, Hanover, NH, USA (2014). Все результаты опубликованных работ докладывались на Семинарах и на Ученом Совете Института физики твердого тела РАН.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения А. В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, описаны экспериментальные и теоретические результаты, полученные к моменту начала исследований, включенных в диссертацию. Обзор содержит разделы: обыкновенный лед, спиновый лед, искусственный спиновый лед.

Во второй главе диссертации рассмотрены задачи по исследованию трехмерного спинового льда: вычислены динамическая магнитная восприимчивость и динамическая корреляционная функция спинового льда, проанализированы физические результаты, следующие из полученных выражений. В частности, сделан вывод о невозможности экранирования магнитного поля магнитными монополями в спиновом льде и о невозможности постоянного магнитного тока, магнитный ток возможен только переменный. Задачи для спинового льда более простые, чем для обыкновенного льда, по этой причине они рассматриваются первыми.

В третьей главе рассмотрены задачи по исследованию обыкновенного льда: вычислены диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость и динамические корреляционные функции электрической поляризации. В этой главе показано, что электрическое поле в обыкновенном льде может быть полностью экранировано, а также доказана возможность существования постоянного тока, переносимого протонами. По структуре эти задачи для обыкновенного льда аналогичны задачам для спинового льда, рассмотренным во второй главе, но они являются более сложными и громоздкими. Их рассмотрение сразу после задач для спинового льда позволяет легче понять более громоздкие вычисления, а также позволяет заметить все сходства и различия между этими двумя системами. В этой же главе рассмотрено описание электрических свойств воды теорией, которая ранее была разработана для льда.

В четвертой главе рассмотрены задачи, относящиеся к физике двумерного, искусственного спинового льда. Основное внимание в этой главе уделено специфике двумерного спинового льда, исследуемой методом компьютерного моделирования. Этим методом мы показываем, что в двух измерениях корреляции играют более существенную роль, приводят к более медленному убыванию корреляций с расстоянием по сравнению с дипольными корреляциями. Также показан неэкстенсивный характер энтропии при заданной поляризации, который возникает из-за сильных корреляций между спинами в двух измерениях. С точки зрения математики этот результат означает нарушение центрально-

предельной теоремы из-за зависимости между случайными величинами, то есть между спинами.

В пятой главе рассмотрены процессы разрушения правил льда при повышении температуры. Показано, что наряду с плавным ростом концентраций нарушений, в системах с правилами льда возможны резкие изменения или фазовые переходы первого рода. Обсуждаются физические следствия таких переходов, их экспериментальные проявления, перспективы использования полученных результатов для построения новой модели плавления обыкновенного льда.

В Заключении перечислены основные результаты исследования, описан ряд нерешенных задач, обсуждаются возможные перспективные направления исследований и их соотношение с работами, опубликованными в самое последнее время. Список работ содержит все работы, на которые имеются ссылки в данной диссертации. В приложение А вынесены громоздкие выкладки.

Глава 1

Обзор литературы по теме диссертации

1.1 Обыкновенный лед

Твердая фаза воды, называемая льдом, имеет более 15 модификаций, различающихся упорядочением, как кислородных ионов, так и протонов. Большая часть этих модификаций требует для своей реализации повышенных давлений и (или) специальных манипуляций с температурой и давлением, которые могут быть реализованы только в лабораторных условиях. В природных условиях Земли существуют только две кристаллические модификации льда, различающиеся типом кислородной подрешетки: гексагональный лед *Ih* и, возможно в верхних слоях атмосферы, кубический лед *Ic*. Структура кислородных подрешеток этих модификаций была установлена методами рентгеноструктурного анализа в работах [1,10,11,12], фрагменты их кристаллических решеток изображены на рисунках 1.1, 1.2. В гексагональной модификации ионы кислорода образуют решетку типа $R\bar{6}_3/mmc$, аналогичную решетке гексагонального алмаза.

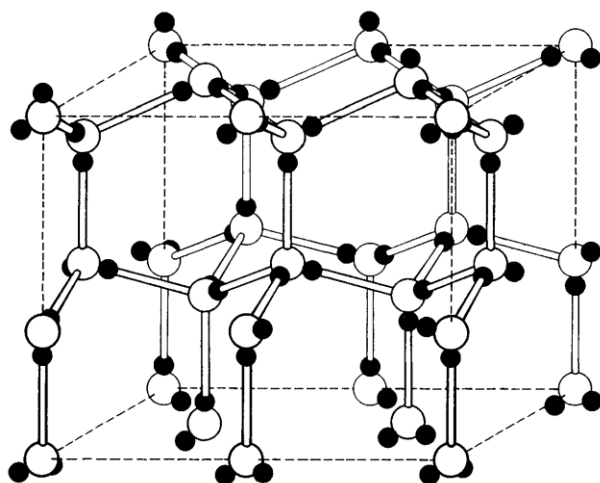


Рис.1.1: Фрагмент решетки гексагонального льда. Светлые кружки – ионы кислорода – образуют решетку типа вюрцита. Темные кружки – протоны – распределены по водородным связям согласно правилам льда.

В подавляющем числе случаев встречающийся в природных условиях лед является гексагональным. В кубической модификации льда ионы кислорода образуют решетку типа $Fd\bar{3}m$, аналогичную решетке кубического алмаза.

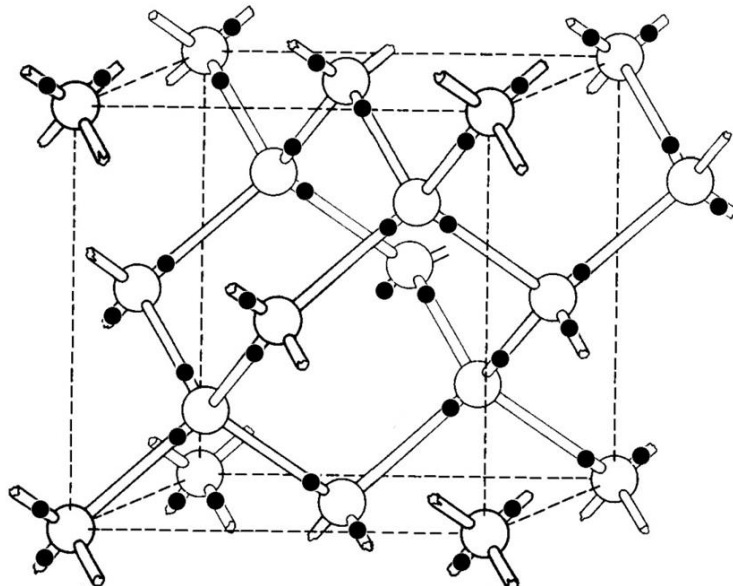


Рис.1.2: Фрагмент решетки кубического льда. Светлые кружки - ионы кислорода – образуют решетку типа сфалерита или алмаза. Темные кружки – протоны – распределены по водородным связям согласно правилам льда.

Кубический лед может существовать в условиях верхних слоев атмосферы. Так как эти две модификации могут существовать в природных условиях Земли, то для краткости будем называть их обыкновенным льдом.

Главная особенность льда в расположении протонов, определить расположение экспериментально не просто. Дело в том, что протоны почти не рассеивают рентгеновские лучи, и определить их положения наиболее распространенным методом структурного анализа, методом рассеяния рентгеновских лучей, невозможно. Впервые информация о положении протонов была получена косвенным методом. Это было сделано в тридцатых годах прошлого века Берналом и Фаулером в их знаменитой работе [1]. Бернал и Фаулер знали, что молекула воды имеет форму тетраэдра: в центре тетраэдра находится ион кислорода, в двух вершинах тетраэдра протоны, а еще две

вершины соответствуют максимумам электронной плотности. Расстояние между ионом кислорода и протоном в молекуле воды около 1\AA , тогда как в обыкновенном льде расстояние между ближайшими ионами кислорода около 2.76\AA . Если пытаться складывать из тетраэдров решетку так, чтобы соединять положительные вершины молекул воды с отрицательными вершинами и сохранять расстояния между ионами кислорода равными 2.76\AA , то будут получаться либо гексагональный, либо кубический лед, причем на каждой водородной связи для протонов будет по две возможные позиции.

Так как число возможных позиций вдвое больше числа протонов, то распределить протоны по ним можно многими способами. Не имея возможности экспериментально определить положение протонов на связях, Бернал и Фаулер предположили, что распределение протонов должно удовлетворять двум ограничениям. Первое из ограничений, сохранение структуры молекулы воды, является достаточно обоснованным, так как энергия водородной связи около 0.4эВ , а энергия отрыва протона от молекулы воды намного больше, около 7.0эВ . Сохранение структуры молекулы воды можно сформулировать так: при распределении протонов по возможным позициям вблизи каждого иона кислорода должно быть два и только два протона. Второе ограничение следует из минимизации кулоновской энергии взаимодействия между протонами и формулируется так: на каждой водородной связи может находиться один и только один протон. Эти два правила получили название правил льда или правил Бернала-Фаулера, а распределения протонов, удовлетворяющие этим правилам, стали называть конфигурациями Бернала – Фаулера.

В 1933 году была опубликована экспериментальная работа Жиока и Эшли [13], основной результат которой сводился к обнаружению очень большой энтропии льда при низких температурах. В 1935 году Полинг получил для числа конфигураций Бернала-Фаулера простую и достаточно точную оценку $G=(3/2)^N$, где N число молекул воды в кристалле [2]. Более того, зная о работах [1,13], он высказал удивительную гипотезу: все конфигурации Бернала-Фаулера имеют

одинаковую энергию. Гипотеза Полинга приводила к остаточной, то есть к ненулевой энтропии при нулевой абсолютной температуре, равной

$$S_0 = k_B \ln(G)/N \approx 0.5598 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \quad (1.1)$$

и качественно объясняла экспериментальный результат [13]. Можно также сказать, что гипотеза Полинга приводила к нарушению третьего закона термодинамики о стремлении энтропии любой физической системы к нулю при стремлении к нулю температуры. Фактически гипотеза Полинга означала, что основное состояние обыкновенного льда экспоненциально вырождено, несмотря на кажущееся очевидным нарушение этого вырождения дальнедействующим кулоновским взаимодействием между протонами. Вскоре Жиок и Стаут [14] провели более точное измерение остаточной энтропии льда и получили для нее значение

$$S_0^{\text{exp}} = (0.570 \pm 0.03) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \quad (1.2)$$

что очень точно совпадало с теоретическим результатом Полинга. Таким образом, экспериментальный результат работы [14] подтверждает гипотезу Полинга. В последующие годы были уточнены как теоретический, так и экспериментальный результаты относительно остаточной энтропии. Так в работе [15] получена более точная теоретическая оценка $0.5661 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, а в работе [16] соответственно был уточнен экспериментальный результат $(0.5659 \pm 0.0316) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Согласие между экспериментом и теорией стало еще более точным, и это удивительно точное согласие можно считать косвенным подтверждением правил льда и гипотезы Полинга. Прямое подтверждение правил льда было получено значительно позднее методом рассеяния медленных нейтронов [17].

С теоретической точки зрения гипотеза Полинга кажется на первый взгляд совершенно необоснованной. Действительно, между протонами существуют кулоновское взаимодействие, которое убывает с расстоянием медленно, как $1/r$ и которое, на первый взгляд, для различных распределений протонов должно давать

различную энергию. Но экспериментальные результаты говорят в пользу гипотезы Полинга и заставляют провести более детальное теоретическое исследование этого вопроса. В работе [18] для описания протонов во льду был получен псевдо-спиновый гамильтониан следующего вида

$$H = \frac{J}{2} \sum_{ij} \frac{(\hat{e}_i \hat{e}_j) - 3(\hat{e}_i \hat{r}_{ij})(\hat{e}_j \hat{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \sigma_i \sigma_j \quad (1.3)$$

где J - константа дипольного взаимодействия, равная примерно 0.35эВ, псевдо-спиновые переменные $\sigma_i = \pm 1$ в зависимости от положения протона на связи, \hat{e}_i - единичные вектора вдоль водородных связей, \hat{r}_{ij} - единичные вектора между серединами связей с индексами ij , \vec{r}_{ij} - соответствующее расстояние между центрами связей в единицах длины водородной связи. Из этой формулы следуют сразу два важных вывода. Во-первых, при учете взаимодействия только между ближайшими соседями гамильтониан принимает вид

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (1.4)$$

причем $J > 0$. Здесь суммирование идет только по парам ближайших соседей. Гексагональный и кубический лед содержат правильные тетраэдры или правильные треугольники из ближайших соседей (смотри рисунок 1.3):

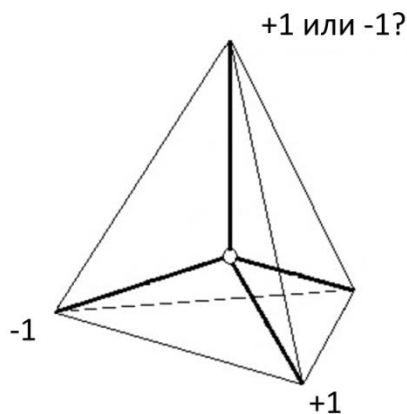


Рис.1.3: Невозможность антиферромагнитного упорядочения для решеток, содержащих замкнутые циклы в виде правильных треугольников. При любом выборе знака верхней вершины одна из наклонных связей будет “неправильной”.

Отсюда видно, что локальное правило “антиферромагнитного” упорядочения (противоположные знаки соседних спинов) не может быть выполнено для решетки из середин водородных связей, как для гексагонального, так и для кубического льда (смотри рисунок 1.3). Такая ситуация называется геометрической фрустрацией взаимодействия или решетки. Состоянию с наименьшей энергией соответствуют конфигурации с двумя спинами, равными +1 и двумя другими, равными -1 для каждой группы спинов, образующих правильный тетраэдр на рисунке 1.3. Число таких состояний равно числу конфигураций Бернала-Фаулера, причем все они являются вырожденными. Таким образом, вырождение и первое правило льда связаны, во-первых, с тетраэдрической структурой водородных связей, а во-вторых, с приближением ближайших соседей.

Стоит заметить, что взаимодействие в формуле (1.3) носит дипольный характер и убывает с расстоянием как r^{-3} , то есть быстрее, чем взаимодействие между исходными заряженными протонами. Такое изменение характера убывания стало возможным благодаря объединению положительных и отрицательных зарядов в пары, то есть в диполи с равным нулю полным зарядом. Возникает идея, а нельзя ли диполи объединить в такие группы, чтобы их полный дипольный момент был равен нулю. Тогда бы взаимодействие между группами убывало еще быстрее, то есть как r^{-5} , что существенно снизило бы вклад кулоновского взаимодействия в нарушение вырождения. Нэгл, в работе [19], показал, что такое разбиение решетки льда возможно при выполнении правил льда. После сказанного гипотеза Полинга кажется уже более правдоподобной. Развитие идеи Нэгла, то есть попытки объединить диполи так, чтобы и следующие мультипольные моменты обратились в ноль, выглядит очень сложным, и до сих пор не реализовано. Фактически речь идет о доказательстве, что при учете дальнедействующих слагаемых в гамильтониане (3), при условии выполнения правил льда, происходит взаимное сокращение слагаемых, и система описывается

гамильтонианом только с взаимодействием между ближайшими соседями. Подробнее эта проблема будет обсуждаться в следующем разделе.

В физике же льда более распространен взгляд, согласно которому вырождение конфигураций Бернала-Фаулера является приближенным. При этом разность энергий настолько мала, что соответствующее упорядочение возможно только при низких температурах, при которых релаксация становится слишком медленной, чтобы соответствующий фазовый переход был экспериментально наблюдаемым.

Правила льда описывают протонную структуру льда в основном состоянии. Как видно из приведенных выше рисунков, движение отдельных протонов в основном состоянии запрещено, так как любое перемещение протона приводит к нарушению правил льда и к повышению энергии. Это означает, что основное состояние является замороженным, и любая релаксация в достаточно слабом электрическом поле отсутствует. Однако при ненулевой температуре вероятность нарушений правил льда отлична от нуля, то есть при конечной температуре существуют равновесные концентрации нарушений правил льда. Такие нарушения правил льда были впервые введены в работе [20] и названы точечными протонными дефектами.

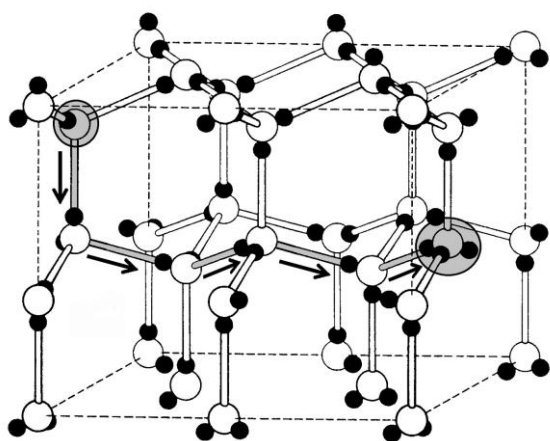


Рис.1.4: Процесс рождения и разделения ионных дефектов. Стрелками показаны последовательные прыжки протонов. Слева OH^- - дефект или ион кислорода с одним протоном, справа H_3O^+ - дефект или ион кислорода с тремя протонами.

Существуют два типа точечных дефектов. На рисунке 1.4 изображен процесс рождения двух ионных дефектов H_3O^+ , OH^- . Для образования дефектов сначала протон совершает прыжок вдоль связи и образуется пара заряженных дефектов на минимально возможном расстоянии, затем последующими прыжками протонов вдоль связей положительный и отрицательный дефект могут быть удалены на достаточно большое расстояние, при котором их кулоновским взаимодействием можно пренебречь. Важно отметить, что ионные дефекты рождаются всегда парами, и что они всегда связаны струной одинаково упорядоченных водородных связей, показанных на этом рисунке стрелками. То есть дефекты являются не точечными, а скорее струнными возбуждениями. Также следует отметить, что энергия, необходимая для рождения пары ионных дефектов состоит из двух частей: энергии образования пары дефектов на минимальном расстоянии E_{12}^1 и энергии их разделения на большое расстояние E_{12}^2 , здесь нижние индексы 1,2 нумеруют дефекты H_3O^+ , OH^- соответственно.

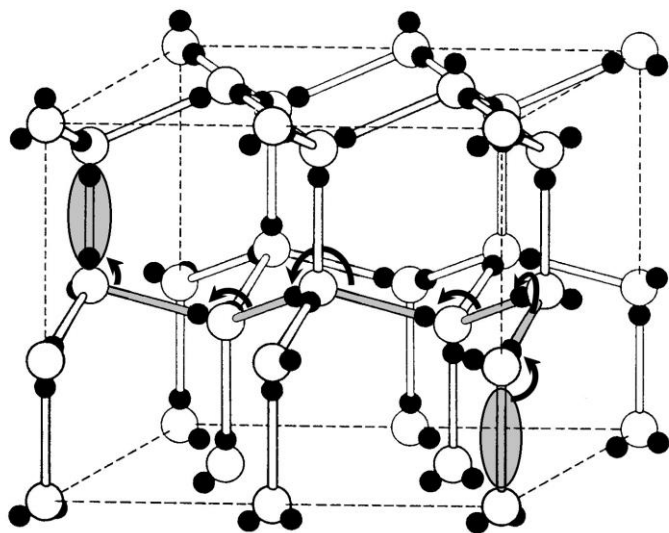


Рис.1.5: Процесс рождения и разделения дефектов связей. Стрелками показаны последовательные прыжки протонов со связи на связь. Справа L - дефект или связь без протонов, слева D - дефект или связь с двумя протонами.

На рисунке 1.5 изображен процесс рождения пары D, L - дефектов, то есть водородных связей с двумя и нулем протонов соответственно. Эти дефекты

называют дефектами связей, или ориентационными дефектами, или дефектами Бьеррума. Как видно из рисунка 1.5 они также рождаются парами, несут электрический заряд, и также соединены струной из одинаково ориентированных водородных связей вдоль пути разделения.

Движение дефектов, разделенных достаточно большим расстоянием, не требует дополнительного увеличения энергии. При этом, как видно из рисунков 1.4, 1.5, движение дефектов изменяет распределение протонов вдоль траектории движения. Именно этим объясняется фундаментальная роль дефектов в процессах релаксации и отклика. В частности, отклик протонной подсистемы льда на приложенное электрическое поле может быть описан в терминах введенных нарушений правил льда [21]. Фактически точечные протонные дефекты играют роль классических квазичастиц, причем их свойства крайне необычны.

Во-первых, они имеют дробные заряды. Действительно, если в структуру, удовлетворяющую правилам льда, поместить один протон, то это приведет к образованию сразу двух дефектов: H_3O^+ и D . Отсюда следует равенство

$$e_1 + e_3 = e \quad (1.5)$$

где e - заряд протона, и мы обозначаем дефекты H_3O^+, OH^-, D, L индексами 1,2,3,4 соответственно. Очевидно также, что выполняются соотношения

$$e_1 = -e_2 \quad e_3 = -e_4 \quad (1.6)$$

Для определения самих величин e_1, e_3 необходимо приравнять изменение дипольного момента при движении заряженного D - дефекта и изменение дипольного момента в результате переориентации молекул воды [22]. При этом необходимо учесть перераспределение электронного заряда, что теоретически рассчитать очень сложно. Экспериментальные же результаты для электрических свойств льда хорошо согласуются с величинами зарядов, равными $e_1=0.62e$ и $e_3=0.38e$ [23].

Вторая особенность дефектов заключается в изменении распределения протонов вдоль траектории их движения, то есть в изменении структуры среды, в которой происходит движение дефектов. Способ описания этой особенности и ее влияние на движение дефектов был разработан Жаккаром [24,25]. Согласно теории Жаккара потоки дефектов определяются уравнениями, которые здесь выписаны в обозначениях работы [26]:

$$\vec{j}_\alpha = \frac{\sigma_\alpha}{e_\alpha^2} (e_\alpha \vec{E} - \eta_\alpha \Phi \vec{\Omega}) \quad (1.7)$$

где \vec{j}_α - плотности потоков, e_α, σ_α - эффективные заряды и парциальные электрические проводимости дефектов вида α . Величины $\eta_\alpha = 1, -1, -1, 1$ для $\alpha = 1, 2, 3, 4$ определяются зависимостью поляризации связей при движении дефектов (смотри рисунки 1.4, 1.5). Коэффициент $\Phi = 8r_{oo}k_B T / \sqrt{3}$, где r_{oo} - расстояние между ближайшими ионами кислорода. Этот коэффициент определяет обобщенную термодинамическую силу, которую называют также конфигурационной или энтропийной силой, со стороны конфигурационного вектора. Конфигурационный вектор характеризует упорядоченность протонной подсистемы, которая возникает в результате движения дефектов. Жаккар получил для связи конфигурационного вектора и плотностей потоков дефектов следующее уравнение:

$$\frac{\partial \vec{\Omega}}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^4 \eta_\alpha \vec{j}_\alpha \quad (1.8)$$

Фактически уравнения (1.7) представляют собой обычные уравнения линейного отклика на приложенное возмущение. Единственная специфика льда заключается в появлении конфигурационной или энтропийной силы. Эта специфика отражает характерное свойство классических квазичастиц, которые при своем движении изменяют протонную подрешетку. Другое, но эквивалентное определению Жаккара, выражение для конфигурационного вектора было введено в работе [27]:

$$\bar{\Omega}(\vec{r}) = \frac{r_{00}}{2} \sum_i \sigma_i \hat{e}_i \quad (1.9)$$

где суммирование идет по всем водородным связям или по псевдо-спинам, в единичном объеме около точки \vec{r} , другие величины определены выше, после формулы (1.3). Это определение показывает, что конфигурационный вектор фактически пропорционален электрической поляризации образца. В этой же работе [27] было получено более точное значение для коэффициента Φ , приведенное выше. Уравнения теории Жаккара могут быть обобщены и для других внешних воздействий или движущих сил: градиентов концентрации, температуры, химического потенциала. Часть этих обобщений была рассмотрена в работе [28].

В уравнения теории Жаккара входят парциальные проводимости, которые играют роль кинетических коэффициентов. Парциальные проводимости пропорциональны концентрациям и подвижностям дефектов. Наиболее просто вычислить равновесные концентрации дефектов. Для этого достаточно найти выражение для свободной энергии, как функции концентраций. Тогда равновесные концентрации определяются из условия минимума этого выражения [29]:

$$x_{12} = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{E_{12}}{2k_B T}\right) \quad x_{34} = \exp\left(-\frac{E_{34}}{2k_B T}\right) \quad (1.10)$$

Здесь x_{12}, x_{34} - относительные концентрации дефектов, точнее, отношения концентрации пар ионных дефектов к числу молекул и концентрации пар дефектов связей к числу связей, E_{12}, E_{34} - полные энергии образования пар, которые включают энергию образования и разделения дефектов. Это обычные формулы для концентраций дефектов в твердых телах, множитель $2/3$ в первой формуле учитывает ориентационное вырождение, как ионного дефекта, так и нейтральной молекулы воды. При выводе этих формул не учитывалось кулоновское взаимодействие между разделяемыми парами дефектов. К каким физическим последствиям приведет учет этого взаимодействия? Об этом пойдет речь в главе 5

данной работы. Теоретические расчеты подвижностей дефектов отсутствуют, большая часть информации о подвижностях дефектов получена из экспериментов по исследованию проводимости. Согласно работе [23] подвижности дефектов при -20°C равны:

$$\mu_1 = 1 \cdot 10^{-7} \quad \mu_2 = 3 \cdot 10^{-8} \quad \mu_3 \ll \mu_4 \quad \mu_4 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{сек}) \quad (1.11)$$

При этом подвижности μ_1, μ_2 имеют нулевую энергию активации, что говорит о квантовом характере движения ионных дефектов (туннелирование протонов вдоль водородных связей). Подвижность μ_4 имеет энергию активации около 0.25 эВ, то есть движение L -дефектов носит классический, то есть не квантовый характер. Отметим малую подвижность D -дефектов, и в этом причина отсутствия информации об их энергии активации.

Дефекты или классические квазичастицы играют важную роль не только в электрической релаксации. Онзагер и Раннелс [30] объяснили в терминах протонных дефектов механическую релаксацию и самодиффузию молекул воды. Теория неупругой механической релаксации, близкая к теории электрической релаксации была построена в работе [31]. В работе [32] была построена теория движения дислокаций, в которой дефекты связей играли основную роль. Особый интерес вызывает роль нарушений правил льда в образовании специфических поверхностных свойств льда, знакомых каждому. Известно, что при температурах выше примерно -30°C вблизи поверхности льда образуется особый приповерхностный слой или квазижидкий слой, причем при приближении к точке плавления толщина этого слоя возрастает. Именно этот слой объясняет, почему лед скользкий.

Впервые свойства приповерхностного слоя льда были исследованы еще Фарадеем в середине 19-го века. В своих экспериментах Фарадей подвешивал на очень длинных нитях два ледяных шара так, чтобы они слегка касались друг друга. Длинные нити нужны, чтобы исключить давление шаров друг на друга. Затем Фарадей наблюдал рост ледяной перемычки между шарами. Его расчеты

давали огромный коэффициент диффузии молекул воды во льду. В результате проведенных экспериментов он высказал гипотезу, что поверхностный слой льда - это особая фаза, которая отличается и от воды, и от льда [33]. Но вскоре теория Фарадея была вытеснена простой теорией плавления давлением и трением Джеймса Томсона, старшего брата лорда Кельвина [34]. Теория Томсона основана на том, что точка плавления льда понижается при повышении давления. Предполагается, что под давлением лед плавится, и квазижидкий слой есть просто слой воды. Но численные оценки, с использованием фазовой диаграммы воды, говорят о несостоятельности этой теории. Например, взрослый человек на коньках создает давление, которое понижает точку плавления всего на одну десятую градуса Цельсия. Но тогда на коньках нельзя кататься даже при температуре -1C° ! Тем не менее, эта теория, несмотря на свою ошибочность, получила очень широкое распространение, даже среди известных ученых.

Однако современные исследования больше подтверждают теорию Фарадея об особом характере приповерхностного слоя льда и об его отличии от обычной воды. Так оказалось, что квазижидкий слой обладает удельной электрической проводимостью на шесть порядков более высокой, чем вода [35]. При обычных измерениях электрической проводимости квазижидкий слой толщиной в десятки атомных слоев может зашунтировать образец льда с сантиметровыми размерами. Форма линии ЯМР в приповерхностном слое также отличается как от формы линии в воде, так и во льду [36]. И последний удивительный результат. Представим себе, что в лаборатории, в холодной комнате при отрицательной температуре, вы повесили на брусок льда груз с помощью проволоки. Через несколько дней, придя в лабораторию, вы увидите груз на полу, а брусок льда неповрежденным. Проволока прошла через лед, не повредив его! Это явление называется *regelation* [37].

Существуют несколько теорий, пытающихся объяснить существование и свойства квазижидкого слоя льда. Наибольшее распространение получила теория Флетчера [38], которая основана на гипотезе об упорядочении дипольных моментов молекул воды в поверхностном слое. Это упорядочение не согласуется

с правилами льда, характерными для объема кристалла. Отсюда следует существование переходного слоя, в котором с необходимостью концентрация нарушений правил льда повышена. В модели Флетчера этот переходной слой и считается особым приповерхностным слоем льда. Эта модель дает только качественное объяснение возникновения квазижидкого слоя, не описывает его количественно, например, не описывает высокую поверхностную проводимость льда. Близкая по подходу модель основана на предположении о поверхностных состояниях дефектов в приповерхностном слое льда [29], которой свойственны примерно те же достоинства и недостатки, что и модели Флетчера. Больше экспериментальных свойств объясняют теории, основанные на фазовом переходе в приповерхностном слое льда при температурах, близких к температуре плавления [39,40]. Эти модели лучше объясняют количественные характеристики квазижидкого слоя льда, но и на их основе до сих пор не достигнуто удовлетворительное понимание всех свойств и процессов в приповерхностном слое льда, их связи с нарушениями правил льда. Отметим также, что во всех моделях квазижидкого слоя льда нарушения правил льда играют важную роль.

В заключение этого раздела отметим, что основное внимание в нем было уделено поведению протонной подсистемы, правилам льда и их нарушениям, рассматриваемым как классические квазичастицы. Именно в рамках такого подхода были проведены исследования, составляющие предмет данной диссертации. Мы не затрагивали работы, рассматривающие электронные и фононные степени свободы, тем самым мы фактически ограничиваем себя частотным диапазоном, в котором рассматриваем отклик. Этот диапазон в зависимости от температуры составляет от сотых герца до примерно сотни гигагерц. Именно в этом диапазоне частот отклик льда определяется протонной подсистемой, точнее конфигурационными степенями свободы протонной подсистемы. Вклад электронов и колебательных степеней свободы существенен при более высоких частотах. Кроме того, мы рассматривали работы только с классической моделью протонной подсистемы льда. Квантовые эффекты льда частично были исследованы в работах [41,42]. Например, в работе [41] было

показано, что туннелирование протонов вдоль связей может приводить к квантовому переходу в состояние с симметричной водородной связью и к появлению щелевых, отделенных от основного состояния энергетической щелью, возбуждений. В настоящее время такое направление исследований становится очень популярным [43,44,45]. Другими очень важными направлениями исследований становятся исследование льда в ограниченных и низко-размерных системах [46,47], а также исследование льда с высокой протонной проводимостью [48,49].

Подводя итог данного раздела можно сказать, что в физике обыкновенного льда разработана концепция правил льда и модель квазичастиц, которая позволила количественно и качественно описать ряд необычных свойств льда: электрическую и механическую релаксации, пластическую деформацию, свойства поверхностного слоя. В то же время, некоторые из свойств льда нуждаются в более обоснованном и детальном исследовании. К их числу относятся электрическая проводимость и диэлектрическая проницаемость льда как функции частоты и волнового вектора, поведение корреляционных функций поляризации (также в зависимости от частоты и волнового вектора), распространение электромагнитных волн во льду, детальное описание возможных фазовых переходов, возможное обобщение теоретической модели льда на воду. Часть этих вопросов стала предметом исследования в данной диссертации.

1.2 Спиновый лед

Термин спиновый лед относится к физике магнетизма, которая составляет едва ли не самую крупную часть физики конденсированного состояния. Это объясняется огромным прикладным значением данной области. Магниты являются важным элементом в электротехнике, в устройствах хранения информации, в магнитных ловушках для удержания плазмы, в процессах обогащения руд и так далее. С фундаментальной точки зрения физика магнетизма интересна прежде всего вопросом о происхождении магнитного поля. Сначала предполагалось, что существуют магнитные заряды, но затем победила точка зрения Ампера: магнитные поля создаются только движущимися электрическими зарядами, а магнитных зарядов не существует. Но с 30-х годов прошлого века, после появления работы [6], дискуссия о существовании частиц, обладающих магнитными зарядами, то есть магнитных монополей, возобновилась вновь.

То, что различные вещества обладают магнитными свойствами, было известно и древним китайцам, и древним грекам. Но до начала 20-го века было непонятно, почему у веществ есть магнитные свойства. Действительно к 1920 году усилиями Бора и ван Леувен была доказана теорема: в равновесии, в классической физике вещество не обладает магнитными свойствами [50,51]. На самом деле магнитные свойства веществ могут иметь только квантовую природу, только квантовая механика делает возможным объяснить магнитные свойства веществ.

Для объяснения возникновения магнитных свойств веществ начнем с процесса заполнения электронных оболочек атомов. При их заполнении руководствуются тремя правилами Хунда. Спины электронов (квантовые моменты) стремятся занять положение параллельное друг другу, орбитальные моменты также стремятся быть параллельными, а полный спин и орбитальный момент либо складываются, либо вычитаются друг из друга в зависимости от степени заполнения оболочки. Сами правила Хунда объясняются квантовой теорией: антисимметрией волновых функций электронов и изменением

кулоновской энергии взаимодействия в зависимости от взаимной ориентации моментов.

Для большинства атомов при этом получается ненулевой магнитный момент. Эти моменты под действием магнитного поля выстраиваются по полю и очень слабо его усиливают. Для этих веществ магнитная восприимчивость (коэффициент пропорциональности между приложенным магнитным полем и возникающей намагниченностью) положительна и мала, но растет с понижением температуры обратно пропорционально температуре (это закон Кюри). Такие вещества называются парамагнетиками.

Довольно редко, когда оболочки полностью заполнены, полный спин и полный орбитальный момент равны нулю. Атомы не имеют магнитного момента, и никакого парамагнетизма нет. При этом квантовая механика (уравнение Шредингера в магнитном поле) приводит к слабой восприимчивости отрицательного знака, такие вещества называются диамагнетиками. Существует также диамагнетизм, обусловленный движением свободных электронов (диамагнетизм Ландау), и парамагнетизм свободных электронов из-за наличия у них спина (парамагнетизм Паули). Значение восприимчивостей при этом по абсолютной величине невелико, порядка 10^{-4} - 10^{-6} .

Наиболее интересные свойства магнитных систем возникают из-за взаимодействия магнитных моментов друг с другом. Это кооперативные или коллективные явления. Квантовая механика, а именно требование антисимметрии волновых функций электронов, и минимизация кулоновской энергии приводят к сильному взаимодействию между магнитными моментами, которое называется обменным. Это взаимодействие может быть двух типов: ферромагнитное (магнитным моментам энергетически выгодно быть параллельными) и антиферромагнитное (магнитным моментам энергетически выгоднее быть антипараллельными). Рассмотрим первый случай. Помимо энергии в физике существует и энтропия, которая стремится быть максимальной. Это означает, что система стремится быть разупорядоченной. При этом при высокой температуре энтропийный вклад сильнее и система лишь очень слабо упорядочена

(парамагнитная система с законом Кюри для восприимчивости). При понижении температуры вклад энтропии ослабевает, и при некоторой температуре побеждает упорядочивающая тенденция: все магнитные моменты становятся упорядоченными. Это происходит при определенной температуре, называемой температурой фазового перехода. При более низких температурах магнитный момент большой, система сильно реагирует на приложенное магнитное поле. Восприимчивость может достигать 50 000-60 000. Такие вещества называются ферромагнетиками. Их применяют очень широко, они позволяют создавать сильные магнитные поля, хранить информацию и так далее. Сам переход связан со спонтанным нарушением вращательной симметрии.

Похожая ситуация наблюдается в антиферромагнетиках. Там также возникает магнитное упорядочение, но соседние спины антипараллельны друг другу: это состояние называют неелевским состоянием. Переход также происходит при определенной температуре, также есть дальний порядок, но нет магнитного момента. В последнее время такие вещества рассматриваются как очень перспективные для повышения плотности записи информации [52]. Есть и другие типы магнитных веществ: ферримагнетики, геликоидальный магнетизм и так далее. Все они связаны с определенной упорядоченностью на больших расстояниях, возникающей спонтанно.

Описание типов магнитного поведения, приведенное выше очень схематично, и работает не всегда. Например, не все так просто уже с антиферромагнетизмом. Пусть антиферромагнетик имеет двумерную треугольную решетку, то есть решетку из правильных треугольников. Для такого расположения магнитные моменты (или спины) невозможно ориентировать антипараллельно для всех ближайших соседей: это невозможно уже для правильного треугольника из ближайших соседей [53]. В модели Изинга обязательно будут правильные и неправильные пары спинов. Такая ситуация была названа фрустрацией, а само взаимодействие в таких решетках геометрически фрустрированным [54,55]. При этом имеет место необычная ситуация: взаимодействие очень сильное, но геометрия не позволяет выбрать

одно или небольшое число упорядоченных конфигураций. Большое число конфигураций будет иметь одинаковую энергию, то есть фрустрации приводят к сильному вырождению. Физически это означает отсутствие упорядочения при понижении температуры, то есть образование аморфного состояния.

Почему вырождение так важно и интересно? Дело в том, что вырожденные системы очень сильно реагируют на слабые возмущения: любое возмущение не может считаться малым, потому что его приходится сравнивать с разностью энергий различных состояний, а последняя равна нулю. По этой причине от геометрически фрустрированных систем ожидают необычного поведения. Квантовый вариант таких систем называют спиновой жидкостью, он близок к электронным системам высокотемпературных сверхпроводников, к системам, демонстрирующим дробный квантовый эффект Холла в отношении вырождения и нелокального параметра порядка.

Эти особенности фрустрированных систем в полной мере проявились при изучении магнитного вещества $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Хариссом, Брамвеллом и сотрудниками [3]. В этом веществе магнитные ионы расположены в вершинах правильных тетраэдров, которые связаны вершинами в трехмерную сеть, смотри рисунок 1.6.

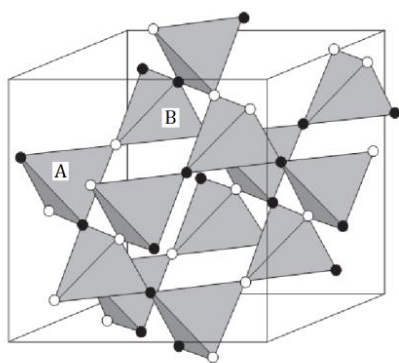


Рис.1.6: Вершины правильных тетраэдров, связанных в трехмерную сеть, образуют решетку типа пирохлора. Для тетраэдров типа А спин светлой вершины направлен к центру тетраэдра, а темной от центра. Соответственно для тетраэдров типа В наоборот.

Такая решетка называется решеткой типа пирохлора. Оказывается, что точно такую решетку образуют середины водородных связей кубического льда. Можно сказать, что решетка типа пирохлора дуальна решетке типа алмаза (дуальной решеткой, называют решетку центров связей). Взаимодействие между магнитными моментами в $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является ферромагнитным с обменной

константой порядка 3-5К. Казалось бы, при ферромагнитном взаимодействии никаких фрустраций быть не должно, и магнитная система, описываемая ферромагнитным гамильтонианом Гейзенберга, должна испытывать ферромагнитный переход при температурах в несколько градусов Кельвина. Однако, исследование показало отсутствие упорядочения до очень низких температур (примерно до 0.05К). Пытаясь разрешить этот парадокс, авторы работы [3] выяснили, что в этом веществе очень большая анизотропия магнитных свойств, а именно магнитные моменты могут быть направлены только к центрам или от центров тетраэдров. Такая анизотропия называется анизотропией с локальными осями. Но хорошо известно, что косинус тетраэдрического угла равен $-1/3$, что и решило парадокс: ферромагнитная модель Гейзенберга, в которой возможны все направления спинов, переходила в антиферромагнитную модель Изинга с двумя возможными направлениями спина вдоль локальной оси намагничивания.

Удивительно, но формально распределение магнитных моментов было аналогично распределению протонов в обыкновенном льде, если протон на связи изображать стрелкой вдоль связи, указывающей на протон, смотри рисунок 1.7 на следующей странице. Благодаря этой аналогии $Ho_2Ti_2O_7$ был назван спиновым льдом. В последствие были обнаружены и другие вещества с подобным поведением $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Sn_2O_7$ и другие. Некоторые из этих веществ являются диэлектриками, другие полупроводниками и металлами, что отрывает новые возможности изучения взаимодействия магнитной подсистемы с электронами проводимости. В последствие спиновым льдом стали называть любую систему с выполнением правила льда: два магнитных момента в центр и два от этого же центра. Наконец, в самом широком смысле спиновым льдом называют спиновые системы, в которых существуют фрустрации и неоднозначность в правилах минимизации энергии.

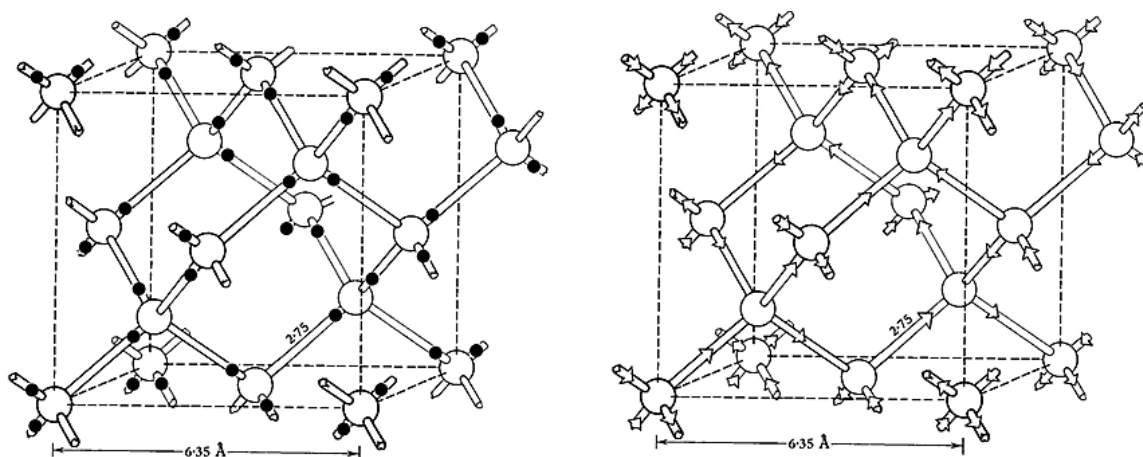


Рис.1.7: Аналогия между распределением протонов в кубическом льде (картинка слева) и ориентациями спинов в спиновом льде (картинка справа).

Уже в цитированной работе Харрисона с сотрудниками было отмечено, что впервые связь магнитных явлений с физикой обыкновенного льда была использована в работе Андерсона 1956 года [56]. В этой работе Андерсон изучал проблему упорядочения магнитных ионов по узлам решетки шпинели: эта задача также может быть описана моделью Изинга. Кроме того, он изучал и магнитное упорядочение спинов. Идея, которую высказал Андерсон, состояла в том, что короткодействующее сильное взаимодействие не обязательно приводит к наличию дальнего порядка. При этом он использовал обыкновенный лед как прецедент, идея фрустраций тогда еще не существовала. Отличие работы Андерсона от работы [3] состояло в том, что в ней под осью магнитной анизотропии подразумевалась глобальная ось, существование которой в шпинелях запрещено кубической симметрией. Вероятно именно по этой причине, работа [56] не привлекла широкого внимания в то время, несмотря на тот факт, что в ней фактически была сформулирована концепция фрустрации взаимодействия. В начале 80-х годов эта концепция была применена для вывода правил льда в обыкновенном льду [18], для чего был выведен гамильтониан для дипольных моментов водородных связей, описываемых псевдо-спиновыми переменными. Сама форма гамильтониана предполагала формальную аналогию

между поведением протонов в обыкновенном льде и некоторых фрустрированных магнитных систем. Именно эта аналогия и привела к появлению термина спиновый лед.

Работа [3] дала новый импульс исследованиям в области спинового льда. Вскоре выяснилось, что поведение, характерное для спинового льда, то есть отсутствие упорядочения, было характерно и для таких магнетиков, в которых исходное взаимодействие Гейзенберга было антиферромагнитным. Но в этом случае, с учетом множителя $-1/3$, эффективная модель Изинга должна бы быть ферромагнитной. Как же тогда объяснить отсутствие упорядочения фрустрациями в этом случае? Ответ на этот вопрос был дан ден Хертогом и Джинграсом в работе [57]. Авторы этой работы отметили, что в спиновом льду наряду с обменным взаимодействием существует магнитное дипольное взаимодействие, которое такого же порядка или даже сильнее, и вывели полный гамильтониан для спинов с учетом и обменного, и дипольного магнитного взаимодействий. При этом константа магнитного дипольного взаимодействия между ближайшими спинами для эффективной модели Изинга всегда имеет антиферромагнитный знак $J_{eff}^{dip} < 0$, и в некоторых случаях она превалирует над положительным вкладом от обменного взаимодействия $J_{eff}^{dip} + J_{eff}^{exc} < 0$. Именно в этих случаях спиновая конфигурация будет описываться первым правилом льда.

Дипольная модель спинового льда, сформулированная ден Хертогом и Джинграсом, приводила к вопросу, уже сформулированному нами при описании псевдо-спинового гамильтониана для обыкновенного льда: почему можно не учитывать взаимодействие между удаленными спинами, несмотря на медленное убывание магнитного дипольного взаимодействия с расстоянием? Эта проблема получила название дипольного парадокса. Первое указание на несущественность взаимодействия между удаленными соседями было получено численным методом [58]. В этой работе было показано, что учет взаимодействия между следующими ближайшими соседями заметно нарушает вырождение, характерное для модели ближайших соседей. Но уже учет третьих ближайших соседей уменьшает это

нарушение. Более того, оказалось, что по мере учета все более удаленных соседей восстанавливается вырождение, характерное для модели ближайших соседей. Этот результат был назван авторами самоэкранированием дипольного взаимодействия. Отметим, что самоэкранируется дипольное взаимодействие для спинов, образующих пироклорную решетку (для других типов решетки эффект самоэкранирования не исследован). Полное решение дипольного парадокса было дано в важной работе [59]. В этой работе была показана несущественность взаимодействий между удаленными соседями для спиновых конфигураций, удовлетворяющих правилам льда. Важно подчеркнуть, что взаимное сокращение взаимодействий между удаленными соседями происходит только для конфигураций с выполненными правилами льда, то есть только в основном состоянии. Самоэкранирование дипольного взаимодействия не имеет места для возбужденных состояний, и может привести к дальнедействующему взаимодействию между возбуждениями. Отметим также, что по физическому смыслу идеи работы [59] очень близки к идеям единичной модели Нэгла для обыкновенного льда [19]. Решение дипольного парадокса, данное в работе [59], фактически может рассматриваться как теоретическое обоснование гипотезы Полинга для кубического льда (вопрос об аналогичном доказательстве для гексагонального льда остается открытым).

Отмеченная выше аналогия между спиновым и обыкновенным льдом была в некотором смысле доказана экспериментально. Так прецизионные измерения остаточной энтропии, проведенные Рамирезом с сотрудниками [60] дали для остаточной энтропии спинового льда точно такой же результат, как измерения Жиока и Стаута [14] для обыкновенного льда. Этот результат важен по следующей причине. В физике обыкновенного льда долгое время считалось, что вырождение конфигураций носит приближенный характер, а наблюдаемая энтропия связана только с большими временами релаксации при низких температурах. Иными словами, если бы проводить измерения очень медленно, то протонная система льда перешла бы в упорядоченное состояние, и остаточная энтропия отсутствовала бы. Спиновый лед, являясь формальной аналогией, по

числовым константам сильно отличается от обыкновенного льда. В частности, это приводит к тому, что времена релаксации в спиновом льде в существенном для экспериментов температурном диапазоне на порядки меньше. Таким образом, результат работы [60] в значительной мере уменьшает достоверность объяснения, основанную на приближенном характере вырождения.

Обсудим вопрос о возбуждениях в спиновом льде. Для полноты изложения сделаем небольшое отступление и приведем некоторые сведения о магнитных монополях. В курсах электродинамики мы знакомимся с уравнениями Максвелла, которые полностью описывают электрические и магнитные явления. При этом редко в каких учебниках обсуждается вопрос: почему уравнения Максвелла несимметричны относительно взаимной замены электрических и магнитных полей. Действительно, электрические заряды существуют, а магнитные заряды, то есть магнитные монополи, не существуют. Электрические поля создаются электрическими зарядами или переменным магнитным полем (закон электромагнитной индукции Фарадея). Но магнитное поле создается движущимися электрическими зарядами и переменным электрическим полем (током смещения), а магнитные заряды не существуют. Отсутствие симметрии порождает необходимость ответа на вопрос, в чем причина такой асимметрии уравнений Максвелла? В начале тридцатых годов прошлого века английский физик Поль Дирак опубликовал важную работу [6]. Он предположил, что магнитные монополи существуют и показал, что если магнитные монополи существуют, то квантовая механика объясняет квантование электрического заряда. Магнитные монополи Дирака всегда появляются парами и соединены линией, на которой векторный потенциал электромагнитного поля имеет особенности. Эта линия называется струной Дирака. Интересно отметить, что Работа Дирака была опубликована почти одновременно со знаменитой работой Бернала-Фаулера [1], кроме того Поль Дирак был учеником Фаулера. Работа Дирака и ее выводы были настолько фундаментальными, что послужили толчком для многолетних поисков магнитных монополей. Но более 80 лет поисков результата не дали: магнитные монополи Дирака до сих пор не обнаружены.

Рассмотрим теперь возбужденные состояния, то есть спиновые конфигурации с нарушением первого правила льда. Процесс образования таких конфигураций показан на рисунке 1.8.

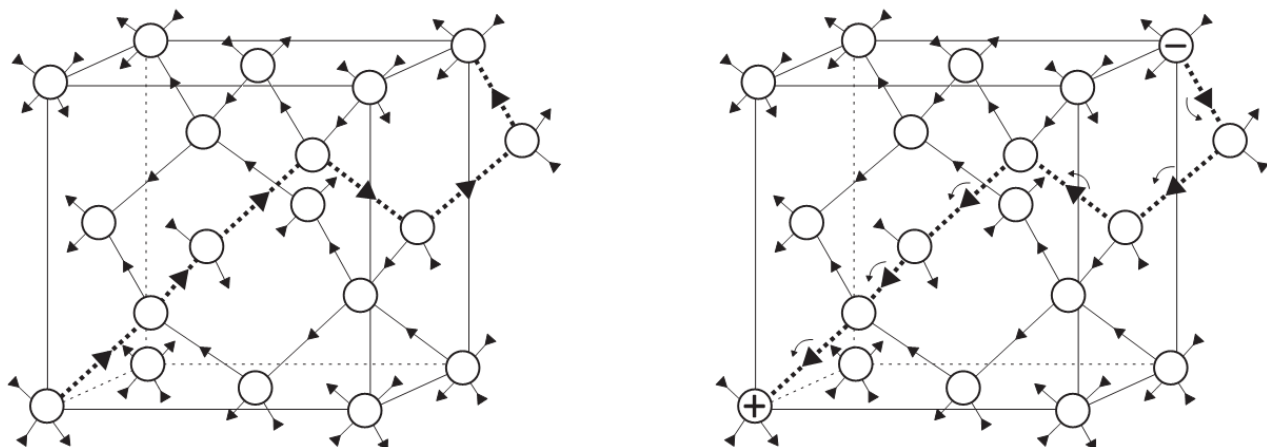


Рис.1.8: Процесс рождения и разделения пары магнитных монополей последовательными переориентациями спинов вдоль ломаной линии, отмеченной точками. Положительный и отрицательный магнитные монополи связаны струной спинов, ориентированных вдоль струны (от отрицательного к положительному).

Как видно из этого рисунка, нарушение с тремя спинами к вершине и одним спином из вершины аналогично положительному ионному дефекту H_3O^+ в обыкновенном льде (смотри рисунок 1.4). Соответственно нарушение с одним спином в вершину и тремя из вершины аналогично отрицательному ионному дефекту OH^- . Если окружить вершину с нарушением правила льда замкнутой поверхностью, то поток магнитного момента через эту поверхность будет отличен от нуля, а это означает, что внутри такой поверхности находится отличный от нуля магнитный заряд. Следовательно, такие нарушения правила льда можно интерпретировать как квазичастицы, обладающие магнитным зарядом. Далее, процесс образования нарушений состоит из двух этапов: переворота одного спина в конфигурации с выполнением правил льда и последовательных переворотов спинов вдоль некоторой траектории, который приводит к разделению нарушений

в пространстве. Из рисунка 1.8 видно, что вдоль траектории разделения дефектов все спины упорядочены от отрицательного к положительному дефекту, то есть квазичастицы с магнитным зарядом связаны струной. Магнитные заряды и струна упорядоченных спинов явно напоминает картину монополей Дирака. Такие квазичастицы были впервые введены в работе [4] для описания магнитной релаксации в модели спинового льда, они были названы квазичастицами с магнитным зарядом. Важно отметить, что по своей природе заряд этих квазичастиц поляризационный, он не нарушает уравнения Максвелла $div\vec{B}=0$, а только соответствует поляризационному магнитному заряду $\rho = -div\vec{M} \neq 0$. Точно такие же квазичастицы были независимо введены в работе [5], и были названы эффективными или кажущимися (emergent) магнитными монополями. Вскоре после появления работы [5], практически одновременно, были опубликованы четыре работы [61,62,63,64], в которых сообщалось об обнаружении магнитных монополей, более точно сообщалось об экспериментальных результатах, которые могли бы быть объяснены в модели описанных выше магнитных монополей. Предсказание и обнаружение эффективных магнитных монополей дало толчок к лавинообразному росту работ по исследованию спинового льда. Основные усилия при этом были направлены на обнаружение постоянных токов магнитных монополей [65], на экспериментальное и теоретическое исследование магнитной релаксации [66], на исследование квантовых эффектов в модели магнитных монополей [67], на расширение числа реальных объектов, описываемых этой моделью [68], на описание специфических физических эффектов, характерных только для спинового льда [69, 70], и на обнаружение возможных фазовых переходов [71]. Некоторые из этих задач будут рассмотрены в данной диссертации.

В заключение этого раздела подчеркнем, что магнитные монополи - это очень удобный язык описания возбужденных состояний спинового льда. Действительно, вместо описания спинов, которых очень много и которые сильно взаимодействуют, можно описывать возбужденные состояния только небольшим

числом магнитных монополей. При этом монополи можно считать почти невзаимодействующими, что значительно упрощает теоретическое исследование. Это типичный для физики конденсированного состояния метод квазичастиц, используемый при описании различных сильно коррелированных систем.

1.3 Искусственный спиновый лед

В 2006 году Вангом с соавторами была опубликована важная работа [7], в которой сообщалось о создании искусственной магнитной системы, с распределением магнитных моментов, описываемых правилами льда. Система состояла из однодоменных островков ферромагнитного материала (пермаллоя), нанесенных на поверхность кремния. Система создавалась методами литографии, структуру и размеры островков можно было выбирать в широких пределах. Исследования авторов этой работы показали, что созданная ими система магнитных островков действительно имитирует поведение спинового льда. По этой причине, они назвали свою систему искусственным спиновым льдом. Схематично система магнитных островков или псевдо-спинов изображена на рисунке 1.9.

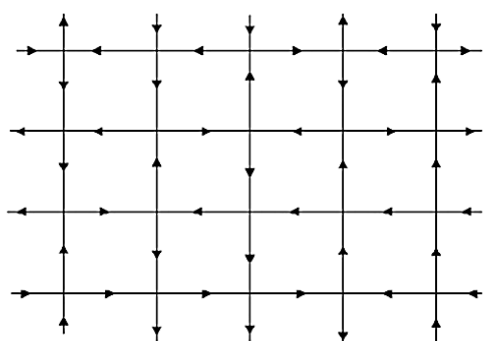


Рис.1.9: Схематичное изображение (квадратного) искусственного спинового льда. На связях квадратной решетки находятся однодоменные островки ферромагнитного материала, которые можно рассматривать как искусственные спины. В вершинах выполняется правило льда: два спина в вершину и два спина из вершины.

Нетрудно видеть, что двумерные искусственные структуры, имитирующие правила льда обладают важными преимуществами по сравнению с трехмерным естественным спиновым льдом. Во-первых, путем выбора параметров системы можно сконструировать систему для работы при любой желаемой температуре. Обычный лед требует холодных комнат в лаборатории, в которых поддерживается отрицательная по Цельсию температура. Трехмерный спиновый лед демонстрирует свои характерные свойства при сверхнизких температурах порядка нескольких градусов Кельвина и ниже. Эти температуры определяются

значениями констант взаимодействия между спинами или псевдо-спинами. В искусственном спиновом льде роль спинов играют магнитные моменты островков, которые могут быть направлены только вдоль оси анизотропии, совпадающей с длинной осью островка. При этом геометрические размеры островка и свойства магнитного материала определяют энергию взаимодействия между магнитными диполями. Варьированием этих параметров (размеров, формы, вида материала) можно получать системы с очень широким диапазоном констант взаимодействия. Если температура будет сравнима с константой взаимодействия, то есть при условии $k_B T \geq J_{eff}$ система магнитных моментов будет достигать термодинамического равновесия, и ее можно описывать методами статистической физики. Однако, при условии $k_B T \ll J_{eff}$, энергетические барьеры между различными конфигурациями магнитных моментов будут настолько велики, что система магнитных моментов будет без внешнего воздействия находиться в данном состоянии сколь угодно долго, то есть будет замороженной. В этом случае поведение ориентаций магнитных будет описываться динамическими уравнениями, а роль флуктуаций будет сведена к минимуму. Возможны и промежуточные случаи, которые могут быть описаны динамической теорией Глаубера [72]. Таким образом, выбором константы взаимодействия можно всегда создать систему, демонстрирующую наиболее интересное поведение при комнатных или сравнимых с комнатными температурах.

Во-вторых, в двумерной системе магнитных островков имеется непосредственный доступ ко всем псевдоспинам. Псевдоспинами можно манипулировать с помощью атомно-силовых, магнитно-силовых сканирующих микроскопов. Можно изменять конфигурации, считывать их, получать изображение магнитных монополей. Таким образом, искусственный спиновый лед фактически является лабораторией для изучения фрустрированных систем. В последствие были созданы искусственные спиновые льды и с другой структурой, например, с решеткой типа КагOME [73,74,75] или с треугольной решеткой [76].

Несмотря на то, что правило два спина к вершине и два спина из вершины в них не имеет места, они также стали называться искусственным спиновым льдом, вероятно по причине очень близкой физики. Искусственный спиновый лед со структурой Кагоме схематично изображен на рисунке 1.10. Детальный обзор работ по искусственному спиновому льду имеется в [8].

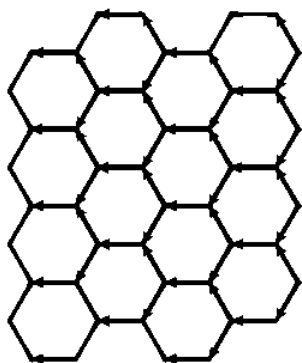


Рис.1.10: Схематичное изображение искусственного спинового льда со структурой Кагоме. Решетка Кагоме образована серединами связей шестиугольной решетки (она дуальна шестиугольной решетке). Имеет место правило один (два) спина в вершину и два (один) из вершины.

Наконец двумерные системы легче поддаются исследованию таким универсальным численным методом, как метод Монте-Карло (из-за возможности рассматривать большие кластеры спинов в двумерных системах). В обычном варианте метода Монте-Карло стартуют с некоторой произвольной спиновой конфигурации конечного спинового кластера, которая сильно отличается от равновесной конфигурации. Затем много раз повторяют одну и ту же процедуру. Изменяют ориентацию одного спина и вычисляют новое значение энергии. Если оно будет ниже исходного, то принимают новую конфигурацию. Если же, новое значение энергии больше, то новую конфигурацию принимают с вероятностью, задаваемую экспонентой Больцмана $\exp(-\Delta/k_B T)$, где Δ - разность энергий конечного и начального состояний. За много шагов система придет в равновесное состояние. Этот первый этап называется процедурой отжига. Затем начинается второй этап – этап расчета физических величин. Снова повторяют описанную процедуру, и для каждой конфигурации вычисляют искомую физическую величину, затем ее усредняют по всем шагам. Доказано, что это среднее стремится к статистическому среднему значению искомой физической величины.

Все вместе это называется методом Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса [77]. В простых случаях метод работает очень хорошо. Этим методом имитируется канонический ансамбль, в котором вероятность найти определенную конфигурацию в ансамбле задается экспонентой Больцмана.

Проблемы возникают для систем, в которых существуют локальные минимумы энергии. В этом случае, при низких температурах, вероятность покинуть минимум энергии будет крайне низкой, и почти все время расчета система будет находиться в состоянии с локальным, но не абсолютным минимумом энергии. В результате, за разумное время вычислений, будут получаться неправильные, искаженные значения физических величин. Теперь среднее по шагам не будет равно статистическому среднему. Говорят, что в этом случае система является неэргодической, среднее по порожденным конфигурациям (аналог среднего по времени) не будет равно статистическому среднему. Для льда эта проблема очень серьезна. В данном случае число локальных минимумов экспоненциально велико, их столько же, сколько вырожденных основных состояний. Это очевидно, так как в любом основном состоянии переворот одного спина приводит к нарушению правила льда и росту энергии.

Были придуманы способы борьбы с этой проблемой, например, в случае спинового льда рождают пару монополей, заставляя блуждать их по решетке до тех пор, пока они снова не встретятся и не аннигилируют [78]. При этом они, скорее всего, опишут замкнутый цикл, и на этом цикле структура спиновой решетки поменяется. То есть мы получили новую конфигурацию. Метод не очень простой, но зато работает даже при нулевой температуре. Большинство быстрых методов использует именно эту идею. Кажется, этот алгоритм позволяет описывать реальное поведение физической системы. Шаги в методе Монте-Карло играют роль времени, поэтому этот метод еще называют методом Монте-Карло имитации [79]. Если система замерзает в некотором состоянии, то это соответствует реальной физической динамике. Но для вычисления средних значений по основному состоянию этот алгоритм неприменим.

Есть и другие серьезные проблемы. Например, коэффициент пропорциональности между Монте-Карло временем и реальным физическим временем неизвестен. Далее, для больших кластеров поиск замкнутого цикла случайным блужданием занимает много времени. А попытки использовать какой-либо детерминированный алгоритм приводят к неправильным результатам (артефактам). Еще хуже, что изменение спинов на замкнутом пути не меняет дипольный момент системы. Это точно означает, что все конфигурации берутся из локальной области конфигурационного пространства. Бессмысленно вычислять с таким алгоритмом средний дипольный момент по основным состояниям, так как он для любой конфигурации всегда один и тот же. Кроме того, при использовании цепи Маркова из спиновых конфигураций, когда будущее зависит от настоящего, и распараллеливание алгоритма является затруднительным. Возникает задача конструирования нового алгоритма для метода Монте-Карло, свободного от всех этих недостатков и применимого для изучения основного состояния.

Распараллеливание особенно важно в связи с новыми вычислительными системами с использованием графических процессоров. Графическая карта состоит из нескольких тысяч элементарных процессоров, каждый из которых обрабатывает свои пиксели. Поэтому изображения обрабатываются быстро, в режиме реального времени. Оказалось, что графические процессоры можно использовать и для вычислительных задач. Проблема только в том, чтобы научить процессоры работать независимо, то есть распараллелить задачу. В настоящее время существуют графические карты для вычислительных задач с числом элементарных процессоров более тысячи. А таких графических карт в управляющий компьютер можно поставить несколько десятков. В результате можно уменьшить время расчета на много порядков, и получаются вычислительные системы с возможностями более высокими, чем обычные суперкомпьютеры. Важно только написать параллельный алгоритм.

Из сказанного можно предвидеть широкое использование искусственного спинового льда в качестве устройств хранения информации. Устройства хранения

информации на основе магнитной записи в настоящее время используют только ферромагнитные материалы. Уменьшение магнитного элемента, несущего информацию, подошло к своему пределу. Ферромагнитные островки несут магнитный момент, и по этой причине сильно взаимодействуют друг с другом. Запись на мелкие островки становится ненадежной, она портится как под воздействием температуры, так и под влиянием магнитных полей (помехи, влияние соседей, и так далее). Частично эти проблемы были решены в работе [52], в которой была продемонстрирована возможность для записи информации использовать антиферромагнитные кластеры. Антиферромагнитные кластеры не имеют собственного момента, меньше влияют на соседей и меньше подвержены влиянию внешних помех. Это позволяет на порядки повысить плотность магнитной записи и сделать ее более надежной.

Следующий шаг в этом направлении заключается в использовании искусственного спинового льда. От записи информации требуется высокая плотность записи и надежность. Но мы указывали выше, что спиновый лед содержит огромное число конфигураций, которые при достаточно низкой температуре являются устойчивыми (локальные минимумы устойчивы не только в процедуре Монте-Карло, но и в действительности). Эту устойчивость можно пояснить также и следующим способом. Спиновую конфигурацию на рисунке 1.9 можно представить, как совокупность запутанных струн, причем каждая струна представляет собой ломаную линию со спинами, ориентированными вдоль этих ломаных линий. Перейти от одной спиновой конфигурации другой можно или распутыванием этого клубка струн, либо их разрывом (что означает разрушение правил льда) с последующим восстановлением (восстановление правил льда). Оба процесса при низкой температуре имеют крайне малую вероятность. Можно сказать, что надежность записи информации на основе спинового льда защищена запутанным характером спиновых конфигураций.

Что касается плотности, то рассмотрим систему из $10 \cdot 10$ элементов, каждый из которых может быть порядка нескольких нанометров или даже несколько атомных размеров. При обычной записи это 2^{100} конфигураций. Казалось бы,

записать очень много битов. Но большинство из этих конфигураций долго не живут, и запись в целом будет ненадежна. Для спинового льда число конфигураций основного состояния меньше, примерно $(3/2)^{100}$, но эта запись из-за запутанности будет надежной. А само это число огромно, оно сравнимо с 2^{64} . Считывать и записывать информацию можно с помощью устройств типа атомно-силовых и магнитно-силовых микроскопов, которые могут давать даже атомное разрешение. Еще более важна топология конфигураций основного состояния. Если научиться реализовывать на этих конфигурациях простейшие логические операции, то на этих системах можно создавать процессоры с высокой скоростью переключения и низкого выделения тепла. Наконец, отметим, что квантовый вариант искусственного спинового льда близок к моделям Китаева [80], предложенным для реализации квантовых вычислений без ошибок (fault-tolerant quantum computations). Проблема квантовых вычислительных систем состоит в том, что элементы настолько малы, что подчиняются квантовым законам, в том числе и квантовым флуктуациям. А это значит, возможны ошибки при вычислениях. Отмеченная запутанная структура конфигураций спинового льда, вероятно, сохранится и при учете квантовых эффектов.

Глава 2

Статические и динамические свойства спинового льда

2.1 Модель магнитных монополей

Как указано в предыдущей главе, спиновым льдом называют магнитные системы, в которых упорядочение магнитных моментов в той или иной степени имитирует правила льда. В стандартном варианте это магнитные соединения типа $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, где A^{+3} - магнитный, редкоземельный ион, B^{+4} - ион переходного металла. Типичными представителями этого класса соединений являются $Ho_2Ti_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$. Магнитные ионы A^{+3} в этих соединениях имеют большой полный момент, например для ионов Ho^{3+} магнитный момент равен $J=8$. В решетке магнитные ионы расположены в вершинах правильных тетраэдров, связанных в трехмерную пироклорную решетку (смотри рисунок 1.6). Благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию и кристаллическому полю в этих веществах существуют локальные оси легкого намагничивания, соединяющие центры ближайших тетраэдров, и существует расщепление мультиплета $|m_J\rangle$. При этом двумя вырожденными состояниями с наименьшей энергией является пара $|m_J = \pm J\rangle$, другие уровни мультиплета отщеплены от них примерно на 70-100К. Так как энергия обменного и магнитного дипольного взаимодействий в этих соединениях имеет порядок нескольких градусов Кельвина, то дублет $|m_J = \pm J\rangle$ при низких температурах удобно описывать Изинговскими спинами $\sigma_i = \pm 1$, принимающими только два значения.

Важно также отметить, что исходная магнитная модель Гейзенберга в новых переменных превращается в магнитную модель Изинга согласно следующей замене

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{e}_i \sigma_i) \cdot (\hat{e}_j \sigma_j) = -(-J/3) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.1)$$

Здесь суммирование идет по парам ближайших соседей, \hat{e}_i - единичные векторы, направленные вдоль связей (из узлов подрешетки типа А на рис.1.6), а также учтено что угол между связями тетраэдрический, то есть $(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j) = -1/3$. Если исходное обменное взаимодействие было ферромагнитным ($J > 0$), то эффективная константа в модели Изинга оказывается антиферромагнитной ($-J/3 < 0$) [3]. Магнитное, дипольное взаимодействие между спинами также дает антиферромагнитный вклад в эффективную константу гамильтониана Изинга [57]. В результате, мы приходим к антиферромагнитной модели Изинга, определенной на решетке из вершин правильных связанных тетраэдров или на решетке из середин связей алмазной решетки. Такая решетка оказывается геометрически фрустрированной, и состоянию с наименьшей энергией соответствуют все спиновые конфигурации, удовлетворяющие первому правилу льда: два спина каждого тетраэдра направлены к его центру, а два от центра.

Целью настоящей главы является вычисление отклика спинового льда на внешнее магнитное поле и вычисление динамических корреляционных функций. При этом магнитное поле будет считаться неоднородным и зависящим от времени, то есть мы будем вычислять магнитную восприимчивость, зависящую от частоты и волнового вектора. Мы будем делать это в модели квазичастиц (магнитных монополей) с использованием модели Жаккара [24,25], которая основана на методах неравновесной термодинамики. Основные результаты этой главы опубликованы в работах [81,82]. Для замкнутости изложения мы приведем некоторые вспомогательные сведения.

Прежде всего, введем векторную характеристику основного состояния спинового льда следующим уравнением:

$$\vec{\Omega}(\vec{r}) = \frac{a}{2} \sum_i \sigma_i \hat{e}_i \quad (2.2)$$

которая аналогична конфигурационному вектору в физике обыкновенного льда. Суммирование в формуле (2.2) идет по единичному объему около точки \vec{r} . Правило льда для спинов приводит к условию для конфигурационного вектора

$$\text{div } \vec{\Omega}(\vec{r}) = 0 \quad (2.3)$$

Нетрудно видеть, что чем больше значение конфигурационного вектора, тем меньше микроскопических структур, соответствующих этому значению, и тем более упорядоченной является данная спиновая конфигурация. Это означает, что энтропия состояния уменьшается с ростом конфигурационного вектора. Тогда, с учетом кубической симметрии, для конфигурационной энтропии можно написать разложение для малых значений конфигурационного вектора

$$s(\vec{\Omega}) = s(\vec{\Omega} = 0) - \frac{\Phi}{2T} \vec{\Omega}^2 \quad (2.4)$$

где значение $\Phi = (8/\sqrt{3})ak_B T$ было вычислено в работе [27].

Далее, так как в основном состоянии спинового льда невозможен переворот ни одного спина без нарушения правила льда (смотри рисунок 1.7), то любая конфигурация основного состояния является замороженной. Это означает отсутствие релаксации, то есть отсутствие отклика на приложенное и достаточно слабое магнитное поле. Очень сильное поле может разрушить сами правила льда. Для возникновения релаксации необходимы нарушения правила льда. Наименьшими энергиями обладают нарушения правила льда, изображенные на рисунке 1.8 - это спиновые конфигурации с тремя спинами к центру тетраэдра и одним спином от центра (положительный магнитный монополю), а также с одним спином к центру и тремя от центра (отрицательный магнитный монополю). Магнитные монополи будут рассматриваться как классические квазичастицы, несущие эффективный магнитный заряд, обладающие при заданной температуре определенными подвижностями и концентрациями.

Эффективный заряд магнитных монополей может быть получен следующим образом. Переворот одного из спинов, примыкающих к магнитному монополю,

приводит к изменению магнитного момента на величину $2m$. С другой стороны, этот же процесс в терминах магнитных монополей означает передвижение магнитного монополя с зарядом g на межатомное расстояние a , то есть изменение магнитного момента системы будет равно ga . Приравнивая эти два значения, мы получаем для магнитного заряда положительного магнитного монополя значение

$$g = 2m/a \approx 4.27 \cdot 10^{-12} \text{ дин/Гс} \quad (2.5)$$

Для правильного понимания этой величины приведем следующие оценки. Напряженность магнитного поля на межатомном расстоянии от магнитного поля равна $H = g/a^2 \approx 2.38 \cdot 10^3$ Гс. Магнитная кулоновская энергия взаимодействия двух магнитных монополей, разделенных межатомным расстоянием равна $g^2/a \approx 4.2 \cdot 10^{-16}$ эрг ≈ 3 К, и энергия, приобретаемая магнитным монополем в магнитном поле $H = 5000$ Гс на межатомном расстоянии, равна $gHa \approx 7$ К.

Вычислим равновесные концентрации магнитных монополей как функции температуры. Для этого рассчитаем свободную энергию на один тетраэдр как функцию заданной относительной концентрации $x = N_{\pm}/N$ (число пар магнитных монополей на один тетраэдр). Минимизируя эту функцию по x , найдем равновесную концентрацию. Сначала рассчитаем энергию. Обозначим ε_{\pm} энергию образования пары магнитных монополей, включающую в себя как энергию рождения пары на межатомном расстоянии, так и энергию последующего разделения на большое расстояние (смотри рисунок 1.8). Тогда, вклад энергии в свободную энергию будет равен $E_{\pm}x$. Далее рассчитаем энтропию. Каждый тетраэдр может находиться в одном из 14 состояний: 6 состояний с выполнением правила льда, 4 ориентации положительного и 4 ориентации отрицательного монополя. Число способов распределения N тетраэдров по 14 состояниям $N_i, i = 1, 2, \dots, 14$ без учета корреляций между соседними тетраэдрами равно:

$$\tilde{W} = \frac{N!}{\prod_i N_i} \quad (2.6)$$

При таком подсчете каждый спин рассматривается дважды, так как он одновременно принадлежит двум смежным тетраэдрам. Кроме того, такой подсчет дает как согласованные, так и несогласованные конфигурации (согласованная конфигурация получается, если при повторном описании некоторого спина он находится в той же ориентации). Вероятность согласованной конфигурации для одного спина $1/2$. Поэтому для числа согласованных конфигураций мы получаем выражение

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} \frac{N!}{\prod_i N_i} \quad (2.7)$$

Предполагая изотропию всех ориентаций тетраэдров:

$$N_7 = \dots = N_{14} = \frac{N_{\pm}}{4} = \frac{xN}{4} \quad N_1 = \dots = N_6 = \frac{N - 2N_{\pm}}{6} = \frac{1 - 2x}{6} N \quad (2.8)$$

и используя формулу Стирлинга, получаем из (2.7) выражение для энтропии

$$\frac{S(x)}{k_B} = -2x \ln x - (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \quad (2.9)$$

Тогда свободная энергия на один тетраэдр, как функция x дается выражением

$$f(x) = E_{\pm} x + k_B T \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right] \quad (2.10)$$

Минимизируя это выражение, получаем равновесные концентрации магнитных монополей

$$x = \frac{(2/3) \exp(-E_{\pm}/2k_B T)}{1 + (4/3) \exp(-E_{\pm}/2k_B T)} \approx \frac{2}{3} \exp(-E_{\pm}/2k_B T) \quad (2.11)$$

Последнее выражение в формуле (2.11) справедливо для малых концентраций $\exp(-E_{\pm}/2k_B T) \ll 1$.

Расчеты подвижностей магнитных монополей μ_{\pm} в настоящее время отсутствуют, и мы будем рассматривать их как феноменологические параметры. Точнее, как параметры будут рассматриваться парциальные проводимости

$$\sigma_{\pm} = g\mu_{\pm}n_{\pm} = g^2 D_{\pm}/k_B T \quad (2.12)$$

Здесь $n_{\pm} = n_0$ - объемная концентрация пар (или магнитных монополей каждого знака), D_{\pm} - коэффициенты диффузии, связанные с подвижностями соотношениями Эйнштейна.

После описанных выше определений, мы можем вывести уравнения линейного отклика, используя методы термодинамики неравновесных процессов. Для этого запишем для скорости выделения тепла в единице объема выражение

$$T\dot{S} = T\dot{S}_n + T\dot{S}_c = \vec{j}\vec{H} - \Phi\vec{\Omega}\dot{\vec{\Omega}} \quad (2.13)$$

где S_n, S_c - неконфигурационная и конфигурационная энтропии, первое слагаемое справа есть аналог джоулевых потерь, $\vec{j} = g(\vec{j}_+ - \vec{j}_-)$ плотность магнитного тока, \vec{j}_+, \vec{j}_- - плотности потоков магнитных монополей, второе слагаемое получено из формулы (2.4). Производную по времени от конфигурационного вектора можно заменить через потоки дефектов, используя аналог формулы (1.8)

$$\dot{\vec{\Omega}} = \sum_{\pm} \eta_{\pm} \vec{j}_{\pm} = \vec{j}_+ - \vec{j}_- \quad (2.14)$$

Тогда для скорости выделения тепла получаем выражение:

$$T\dot{S} = \sum_{\pm} (g_{\pm} \vec{H} - \eta_{\pm} \Phi \vec{\Omega}) \vec{j}_{\pm} = \sum_{\pm} \vec{X}_{\pm} \vec{j}_{\pm} \quad (2.15)$$

Откуда видно, что обобщенные термодинамические силы, вызывающие потоки магнитных монополей, равны

$$\vec{X}_{\pm} = g_{\pm} \vec{H} - \eta_{\pm} \Phi \vec{\Omega} \quad (2.16)$$

То есть наряду с обычной силой (первое слагаемое) появляется конфигурационная или энтропийная сила (второе слагаемое). Согласно теории линейного отклика, выражения для потоков квазичастиц пропорциональны обобщенным силам

$$\vec{j}_{\pm} = \frac{\sigma_{\pm}}{g_{\pm}} [g_{\pm} \vec{H} - \eta_{\pm} \Phi \vec{\Omega}] \quad (2.17)$$

Выражения для потоков (2.17) и конфигурационного вектора (2.14) будут использованы нами для расчета отклика спинового льда на приложенное неоднородное и переменное магнитное поле.

2.2 Динамическая магнитная восприимчивость спинового льда

Перейдем теперь к вычислению магнитной восприимчивости спинового льда. Для этого напишем полную систему уравнений для потоков, изменения концентраций и наведенного магнитного поля. Эти уравнения имеют вид:

$$\vec{j}_{\pm} = \frac{\sigma_{\pm}}{g_{\pm}} \left[g_{\pm} (\vec{H} + \vec{h}) - \eta_{\pm} \Phi \vec{\Omega} \right] - D_{\pm} \nabla \delta n_{\pm} \quad (2.18)$$

$$\partial \vec{\Omega} / \partial t = \sum_{\pm} \eta_{\pm} \vec{j}_{\pm} \quad (2.19)$$

$$\partial \delta n_{\pm} / \partial t = -\nabla \cdot \vec{j}_{\pm} \quad (2.20)$$

$$\nabla \vec{h} = 4\pi \sum_{\pm} g_{\pm} \delta n_{\pm} \quad (2.21)$$

Здесь \vec{h} - магнитное поле неоднородного распределения магнитных монополей, уравнение (2.18) отличается от уравнения (2.17) только наличием плотности диффузионного тока, который появляется в результате неоднородного распределения. Уравнение (2.19) является одним из возможных определений конфигурационного вектора, уравнения (2.20) и (2.21) – это уравнение непрерывности и аналог теоремы Гаусса для магнитного поля, возникающего благодаря неоднородному распределению заряженных магнитных монополей. Задача заключается в решении этих уравнений и в нахождении отклика на приложенное магнитное поле \vec{H} .

Дальнейший ход решения таков. Конечная цель решения системы линейных дифференциальных уравнений (2.18-2.21) состоит в нахождении конфигурационного вектора, который согласно уравнению (2.2) просто пропорционален намагниченности $\vec{M} = g\vec{\Omega}$. После преобразования Фурье система уравнений (2.18-2.21) превращается в систему линейных алгебраических уравнений:

$$\vec{j}_{\pm} = \frac{\sigma_{\pm}}{g_{\pm}} \left[g_{\pm} (\vec{H} + \vec{h}) - \eta_{\pm} \Phi \vec{\Omega} \right] - D_{\pm} i \vec{q} \delta n_{\pm} \quad (2.22)$$

$$-i\omega \vec{\Omega} = \sum_{\pm} \eta_{\pm} \vec{j}_{\pm} \quad (2.23)$$

$$\omega \delta n_{\pm} = -(\vec{q} \cdot \vec{j}_{\pm}) \quad (2.24)$$

$$i(\vec{q} \cdot \vec{h}) = 4\pi \sum_{\pm} g_{\pm} \delta n_{\pm} \quad (2.25)$$

Здесь \vec{q}, ω - переменные Фурье, и для функций в представлении Фурье использованы те же самые обозначения, что и в представлении \vec{r}, t . Далее, исключая сначала δn_{\pm} , затем \vec{j}_{\pm} и используя соотношения Эйнштейна $D_i = \mu_i k_B T / |q_i|$, получаем систему двух уравнений для $\vec{h}, \vec{\Omega}$:

$$-i\omega \vec{\Omega} \frac{k_B T}{n_0} = (D_+ + D_-) [q(\vec{H} + \vec{h}) - \Phi \vec{\Omega}] + \left(\frac{D_+^2}{i\omega - D_+ k^2} + \frac{D_-^2}{i\omega - D_- k^2} \right) \vec{q} \vec{q} \cdot (q(\vec{H} + \vec{h}) - \Phi \vec{\Omega}) \quad (2.26)$$

$$\vec{q} \vec{h} = \frac{4\pi q n_0}{k_B T} \left[\frac{D_+}{i\omega - k^2 D_+} + \frac{D_-}{i\omega - k^2 D_-} \right] \vec{q} \cdot (q(\vec{H} + \vec{h}) - \Phi \vec{\Omega}) \quad (2.27)$$

Из этих уравнений можно найти $\vec{\Omega}$, то есть фактически намагниченность образца $\vec{M} = g \vec{\Omega}$, и \vec{h} . Опуская простые, но громоздкие выкладки, приведем окончательные результаты для случая $D_+ = D_- = D$:

$$M_{\alpha} = \left[\frac{g^2 / \Phi}{1 - i\omega \tau} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} \right) + \frac{g^2 / \Phi}{\tau / \tau' - i\omega \tau + \tau D q^2} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} \right] H_{\beta} \quad (2.28)$$

$$h_{\alpha} = \frac{4\pi g^2 / \Phi}{\tau / \tau' - i\omega \tau + \tau D q^2} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{q^2} H_{\beta} \quad (2.29)$$

Здесь времена релаксации определяются следующими уравнениями

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\Phi D n_0}{k_B T} \quad \frac{1}{\tau'} = \frac{2(4\pi g^2 + \Phi) D n_0}{k_B T} \quad (2.30)$$

Уравнение (2.28) дает динамическую восприимчивость (отклик на внешнее магнитное поле H_β):

$$\chi_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) + \frac{g^2/\Phi}{\tau/\tau' - i\omega\tau + \tau D q^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \quad (2.31)$$

Уравнения (2.28, 2.29) позволяют найти и восприимчивость, описывающую отклик на полное магнитное поле $M_\alpha = \tilde{\chi}_{\alpha\beta}(H_\beta + h_\beta)$, которое включает в себя и поле магнитных монополей:

$$\tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) + \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau + \tau D q^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \quad (2.32)$$

Следует отметить, что значение восприимчивости $\chi_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ при $\omega = 0, \vec{q} \rightarrow 0$ зависит от пути, по которому $\vec{q} \rightarrow 0$. Эта зависимость отражает зависимость поля в образце от формы образца. В то же время значение $\tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ при $\omega = 0, \vec{q} \rightarrow 0$ не имеет такой зависимости. Поэтому для обсуждения собственно объемных свойств образца мы будем использовать далее именно восприимчивость $\tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$, характеризующую отклик на результирующее магнитное поле $\vec{H} + \vec{h}$. Интересно также вычислить индукцию магнитного поля. С учетом полученных результатов имеем

$$B_\alpha = H_\alpha + h_\alpha + 4\pi M_\alpha = H_\alpha + \frac{g^2/\Phi}{1-i\omega\tau} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) H_\beta \quad (2.33)$$

Откуда получаем $q_\alpha B_\alpha = 0$, то есть уравнение Максвелла $div \vec{B} = 0$ выполняется.

Первые слагаемые в формулах для восприимчивостей (2.31, 2.32) представляют собой отклик на поперечное к направлению волнового вектора магнитное поле, а вторые слагаемые дают отклик на продольное поле. Время релаксации τ можно считать поперечным временем релаксации, оно описывает отклик на поперечное внешнее магнитное поле, а время релаксации τ' это время

продольной релаксации, описывающее отклик на продольное поле. Из уравнения (2.30) видно, что отношение времен всегда больше единицы $\tau/\tau' = 4\pi g^2/\Phi + 1$. При достаточно низких температурах это отношение много больше единицы (напомним, что $\Phi \propto T$). Кроме того, это отношение растёт с ростом магнитного заряда. Физически понятно, почему время релаксации в продольном поле меньше времени релаксации в поперечном. Дело в том, что продольный отклик связан с разделением зарядов и возникновением продольного поля, что энергетически затруднено. Зависимость от частоты формально имеет Дебаевскую форму, но физический смысл времен релаксации совершенно отличен от обычной модели Дебая. В последней, времена релаксации - это характерные времена переориентаций независимых магнитных моментов. В спиновом льде магнитные моменты сильно взаимодействуют согласно гамильтониану (2.1) или согласно правилу льда. При этом модель квазичастиц, тем не менее, воспроизводит Дебаевскую зависимость от частоты.

При нулевом волновом векторе $\vec{q} = 0$, то есть для отклика на однородное поле, формула (2.32) даёт простой результат

$$\tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \alpha) = \frac{g^2/\Phi}{1 - i\omega\tau} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.34)$$

который аналогичен результату для электрической поляризации обыкновенного льда [23]. Если положить $\omega = 0$, то мы получаем изотропную магнитную восприимчивость или магнитную проницаемость вида:

$$\mu = 1 + \sqrt{3}\pi g^2/2ak_B T > 1 \quad (2.35)$$

то есть спиновый лёд является парамагнетиком, его магнитная проницаемость изменяется с температурой по закону Кюри. При температуре $T=1\text{К}$ магнитная проницаемость равна $\mu \approx 9$, а при более низких температурах, например при типичных экспериментальных температурах $T = 0.2\text{К}$ магнитная проницаемость $\mu \approx 42$, то есть спиновый лёд очень сильный парамагнетик.

Согласно (2.32) обобщенная магнитная проницаемость оказывается комплексной величиной. Мнимая часть этой проницаемости связана с магнитной проводимостью соотношением

$$\sigma_{mag}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im} \mu(\omega) \quad (2.36)$$

которое аналогично соотношению для электрических величин. Из этого соотношения получаем:

$$\sigma_{mag}(\omega) = \frac{2\omega^2 \tau^2 \sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.37)$$

где $\sigma_0 = g\mu_0$ - парциальная магнитная проводимость. Из этой формулы следует, что статическая проводимость равна нулю, то есть в спиновом льде невозможно создать постоянный магнитный ток. Магнитный ток может быть только переменный. Таким образом, появление термина “magnetricity” (появился в английском языке по аналогии с термином “electricity”) является преждевременным. Физический смысл равенства нулю статической магнитной проводимости состоит в следующем. При включении магнитного поля положительные магнитные монополи начинают двигаться вдоль поля, а отрицательные против поля. С учетом равенства $\eta_+ = -\eta_-$, возникающие потоки магнитных монополей поляризуют решетку одинаково. Это означает, что, в конце концов, решетка будет полностью поляризована, и ток магнитных монополей обратится в нуль. Для существования постоянного тока в системе должны быть дополнительные квазичастицы, потоки которых должны деполяризовать решетку.

В заключение этого раздела обсудим задачу об экранировании магнитного поля магнитными монополями. Может показаться, что магнитные монополи, обладая магнитным зарядом под действием магнитного поля перераспределятся таким образом, чтобы полностью экранировать магнитное поле внутри образца (по аналогии с электростатикой металлов и полупроводников). Однако, такой вывод ошибочен. В действительности, магнитные заряды магнитных монополей

правильнее называть эффективными или поляризационными магнитными зарядами. Они являются источником напряженности магнитного поля $\operatorname{div}\vec{H} = 4\pi\rho_{mag}$, но не источником индукции $\operatorname{div}\vec{B} = 0$. Кроме того, движение магнитных монополей связано с переориентацией спинов на пути их движения. Эти две причины фундаментального отличия магнитной модели от электрической. Покажем, в каком смысле можно говорить об экранировании магнитного поля магнитными монополями в спиновом льде. Рассмотрим образец спинового льда в виде пластины и приложим внешнее магнитное поле перпендикулярно плоскости пластины (смотри рисунок 2.1).

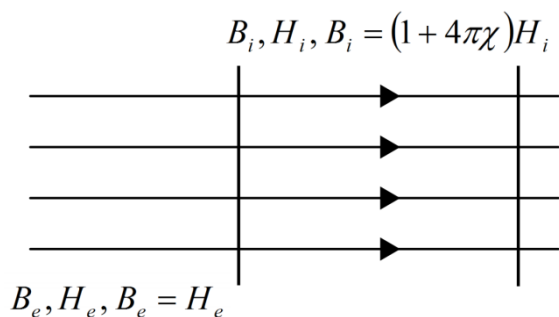


Рис.2.1: Пластина спинового льда во внешнем магнитном поле. Показаны силовые линии индукции, которая непрерывна $B_e = B_i$.

На языке магнитных моментов и намагниченности задача описывается следующим образом. Напряженность магнитного поля внутри образца H_i создает намагниченность $M = \chi H_i$, направленную вдоль напряженности (напомним, что $\chi > 0$, спиновый лед является парамагнетиком). В результате индукция в образце будет равна $B_i = H_i + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H_i$, то есть будет больше, чем H_i . Но нормальная компонента индукции должна быть непрерывна, поэтому точно такая же индукция будет вне образца вблизи поверхности. То есть вне образца индукция равна напряженности и будет равна $H_e = B_e = B_i = (1 + 4\pi\chi)H_i$. Итак, напряженность поля внутри образца будет меньше, чем напряженности вне образца $H_i = H_e / (1 + 4\pi\chi) = H_e / \mu$. На этом языке классической магнитостатики напряженность магнитного поля уменьшается скачком, как показано на следующем рисунке 2.2.

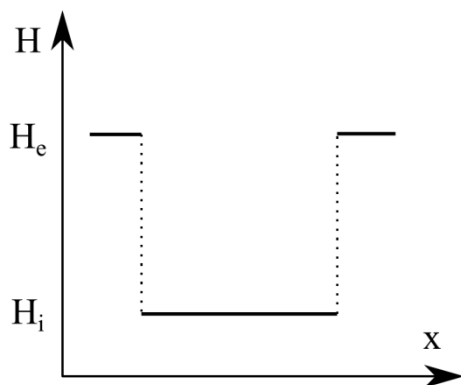


Рис.2.2: График напряженности магнитного поля, ось x перпендикулярна пластине. Напряженность внутри образца в μ раз меньше, изменение происходит скачком.

На языке квазичастиц: под действием приложенного магнитного поля происходит перераспределение магнитных монополей, причем положительные магнитные монополи будут накапливаться вблизи правой границы образца, а отрицательные вблизи левой (рисунок 2.3). Магнитные монополи являются источником напряженности, но не индукции магнитного поля. Соответственно, они будут усиливать напряженность вне образца, и ослаблять ее внутри образца. Снова напряженность магнитного поля внутри будет меньше напряженности поля снаружи в μ раз, как показано на рисунке 2.3 [83]. Все отличие от рассмотрения на языке диполей заключается в том, что напряженность магнитного поля изменяется не скачком, а на Дебаевской длине экранирования магнитными монополями. Для изменения скачком магнитные монополи должны разместиться вдоль одной плоскости, что невозможно из-за конечного коэффициента диффузии и существования кулоновской энергии взаимодействия магнитных монополей.

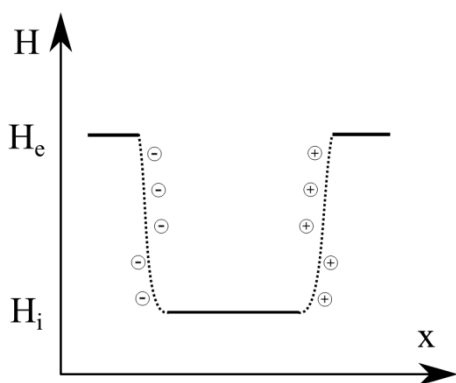


Рис.2.3. Распределение магнитных монополей и график напряженности магнитного поля. Напряженность внутри образца также уменьшена в μ раз, но уменьшение происходит не скачком, а на Дебаевской длине экранирования.

На первый взгляд, кажется, что на языке магнитных монополей можно получить внутри образца сколь-угодно слабую по сравнению с внешней областью

напряженность. Как бы ослабление напряженности внутри образца до нуля, как в теории экранирования электрического поля в полупроводнике или в металле. Но это не так. Дело в том, что, передвигаясь указанным выше способом, магнитные монополи поляризуют решетку, запирая возможные пути передвижения. По этой причине, накопления количества зарядов, необходимых для полной экранировки, не будет [82].

Отсутствие постоянного магнитного тока и отсутствие полной экранировки магнитного поля показывает ограниченный характер понятия магнитного монополя в спиновом льде. На самом деле, модель магнитных монополей просто дает более простое и компактное описание спинового льда. Действительно, вместо описания системы взаимодействующих спинов с высокой концентрацией спинов мы переходим к описанию магнитных монополей, концентрация которых на порядки величин меньше, и которые по этой причине можно считать почти невзаимодействующими.

2.3 Корреляционные функции намагниченности в спиновом льде

Обычно предполагается, что в спиновых системах достаточно сильное взаимодействие при понижении температуры приводит к упорядочению, которое наиболее полно характеризуется динамической корреляционной функцией спинов или намагниченности

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \langle M_{\alpha}(\vec{r}, t) M_{\beta}(0, 0) \rangle \quad (2.38)$$

где угловыми скобками обозначено термодинамическое усреднение. Предел этой функции при $t \rightarrow \infty$ называется равновесной корреляционной функцией. В парамагнитных и в ферромагнитных системах при температурах выше критической равновесная корреляционная функция убывает экспоненциально $S(\vec{r}) \propto \exp(-r/l)$, а в ферромагнитных системах при температурах ниже критической она не зависит от расстояния $S(\vec{r}) \propto \text{const}$. Говорят, что в этом случае в системе имеется дальний порядок, то есть по ориентации спинов в некоторой области, можно предсказать их ориентацию сколь-угодно далеко от этой области. Аналогичное поведение характерно для параметра порядка в антиферромагнитных системах и ряде систем с другими типами магнитного упорядочения.

Возникает вопрос: всегда ли сильное взаимодействие приводит к возникновению дальнего порядка? Более точно: всегда ли взаимодействие, характеризуемое константой взаимодействия J , приведет к возникновению дальнего порядка при температурах $T < T_c \approx J/k_B$? Впервые этот вопрос обсуждался в работе Андерсона [56] в связи с проблемой упорядочения в ферритах. На сформулированный выше вопрос Андерсон ответил отрицательно, и в качестве основного аргумента привел отсутствие упорядочения в распределении протонов в обыкновенном льде. Идеи, высказанные в этой работе практически эквивалентны идеи фрустрации, хотя сам термин фрустрации не использовался. Эта работа долгое время оставалась малоизвестной, и только в конце 80-х годов о

ней вспомнили при открытии ряда магнетиков с отсутствием упорядочения даже при очень низких $T \ll T_c \approx J/k_B$, температурах [68]. В конечном итоге именно исследования этого направления и привели к открытию спинового льда [3].

Если упорядочение в спиновом льде отсутствует, то означает ли это экспоненциальное убывание корреляционных функций, как в обычном парамагнитном состоянии или в спиновой системе с полным отсутствием взаимодействия между спинами? Ответ на этот вопрос практически одновременно был дан в нескольких работах [83,84,85], согласно которым равновесная корреляционная функция зависит от координат, как энергия взаимодействия двух диполей:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle M_\alpha(\vec{r}) M_\beta(0) \rangle \propto \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta}{r^3} \quad (2.39)$$

Этот результат был получен в результате усреднения по всем вырожденным конфигурациям, совместимым с правилами льда. Правила льда приводят к условию бездивергентности $\text{div}\vec{M} = 0$ и делают задачу аналогичной задаче о вычислении корреляционной функции векторного потенциала в кулоновской калибровке $\text{div}\vec{A} = 0$. Эта аналогия позволяет сразу воспользоваться вычислениями соответствующего коррелятора для векторного потенциала из квантовой электродинамики [86], именно эта аналогия привела к появлению термина: кулоновская фаза спинового льда для состояния с выполненными правилами льда. К недостаткам этого вывода следует отнести достаточно формальный характер, отсутствие физического обоснования возможности усреднения по всем вырожденным состояниям, которые в действительности разделены энергетическими барьерами. Наконец, в указанных работах вычислена только равновесная корреляционная функция, и нет расчетов для корреляционной функции, зависящей от времени.

В данном разделе мы приведем простой расчет динамической, то есть зависящей от времени, корреляционной функции намагниченности [81]. Расчет

основан на использовании флуктуационно-диссипативной теоремы [87], справедлив для ненулевых температур и конечных времен, а при определенном порядке предельных переходов дает результат, совпадающий с результатами работ [83,84,85].

Флуктуационно-диссипативная теорема устанавливает связь между корреляционной функцией намагниченности и соответствующей восприимчивостью [87]. Для Фурье-образов эта связь имеет вид:

$$\text{Im } \chi_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega}{2k_B T} S_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) \quad (2.40)$$

Используя полученные ранее выражения для восприимчивостей (2.31, 2.32) и флуктуационно-диссипативную теорему в форме (2.40), мы получаем корреляционные функции в двух формах:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = 4g^2 Dn_0 \left[\frac{1}{1/\tau^2 + \omega^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) + \frac{1}{(1/\tau' + Dq^2)^2 + \omega^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right] \quad (2.41)$$

$$\tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = 4g^2 Dn_0 \left[\frac{1}{1/\tau^2 + \omega^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) + \frac{1}{(1/\tau + Dq^2)^2 + \omega^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right] \quad (2.42)$$

Совершая обратное преобразование Фурье, можно получить временную зависимость корреляционных функций:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \frac{\sqrt{3}g^2}{8a} \left[\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{\tau/\tau' + \tau Dq^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} e^{-(1/\tau' + Dq^2)t} \right] \quad (2.43)$$

$$\tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \frac{\sqrt{3}g^2}{8a} \left[\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{1 + \tau Dq^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} e^{-(1/\tau + Dq^2)t} \right] \quad (2.44)$$

При $T \rightarrow 0$ время релаксации экспоненциально возрастает из-за уменьшения концентраций магнитных монополей. В результате, при любом конечном времени, мы получаем

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) = \frac{\sqrt{3}g^2}{8a} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) \quad (2.45)$$

что совпадает с равновесной корреляционной функцией из работ [83,84,85]. Итак, равновесная корреляционная функция получается из динамической при следующем порядке предельных переходов: сначала $T \rightarrow 0$, затем $t \rightarrow \infty$. Однако, при обратном порядке предельных переходов (сначала $t \rightarrow \infty$, затем $T \rightarrow 0$) получаем

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}, t \rightarrow \infty) = \tilde{S}_{\alpha\beta}(\vec{q}, t \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.46)$$

Этот результат физически означает, что если при любой ненулевой температуре ждать достаточно долго, то корреляции между намагниченностью (или между спинами) обратятся в нуль, благодаря хаотическому движению монополей и переориентации спинов.

Глава 3

Статические и динамические свойства обыкновенного льда

3.1 Диэлектрическая проницаемость обыкновенного льда

Задача этой главы - описание электрических характеристик обыкновенного льда. Учитывая отмеченную выше аналогию между обыкновенным и спиновым льдом, мы будем описывать электрические свойства льда тем же методом, что и магнитные свойства спинового льда, то есть в рамках модели квазичастиц или нарушений правил льда.

В обыкновенном льде существуют два правила льда: (1) два протона вблизи каждого иона кислорода, (2) один протон на каждой водородной связи. При этом любое из этих правил может быть нарушено, в отличие от спинового льда, где возможно нарушение только первого правила льда, а второе выполняется всегда. В физике обыкновенного льда нарушения первого правила льда называются ионными дефектами H_3O^+, OH^- , а нарушения второго правила льда дефектами связей D, L . Именно эти нарушения правил льда будут рассматриваться нами как классические квазичастицы, характеризуемые эффективными зарядами e_k , подвижностями μ_k , равновесными концентрациями n_k , парциальными проводимостями $\sigma_k = |e_k| \mu_k n_k$, коэффициентами диффузии $D_k = \mu_k k_B T / |e_k|$, где индекс $k = 1-4$ нумерует H_3O^+, OH^-, D, L - дефекты соответственно. Большая часть этих характеристик обсуждалась в литературном обзоре, вычисление равновесных концентраций ионных дефектов (нарушений первого правила льда) аналогично вычислению концентраций магнитных монополей, а концентрации дефектов связей могут быть вычислены точно таким же образом. Подробнее вычисление равновесных концентраций квазичастиц в обыкновенном льде будет рассмотрено в главе 5.

Уравнения, описывающие отклик обыкновенного льда на приложенное электрическое поле, очень похожи на уравнения (2.22-2.25) и имеют вид:

$$\vec{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k} \left[e_k (\vec{E}^{ext} + \vec{E}^{qua}) - \eta_k \Phi \vec{\Omega} \right] - D_k \vec{\nabla}(\delta n_k) \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \vec{\Omega}}{\partial t} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \vec{j}_k \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \delta n_k}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_k = 0 \quad (3.3)$$

$$\text{div} \vec{E}^{qua} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k \quad (3.4)$$

где величины $\eta_k = +1, -1, -1, +1$ для $k = 1, 2, 3, 4$ соответственно. Эти величины характеризуют упорядочение или разупорядочение протонной конфигурации льда при движении дефектов, и могут быть найдены из рассмотрения процессов, изображенных на рисунках 1.4, 1.5. Уравнения (3.1) – это уравнения линейного отклика на обобщенную термодинамическую силу, учитывающую внешнее электрическое поле, возникающее электрическое поле квазичастиц, энтропийную силу и градиент концентраций квазичастиц. Последнее слагаемое в правой части этого уравнения соответствует диффузионному току. Уравнение (3.2) – это определение конфигурационного вектора, оно учитывает упорядочение протонной конфигурации при движении квазичастиц. Наконец уравнения (3.3) и (3.4) – это уравнения непрерывности и уравнение теоремы Гаусса.

После перехода к представлению Фурье линейные дифференциальные уравнения (3.1-3.4) превращаются в линейные алгебраические уравнения:

$$\vec{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k} \left[e_k (\vec{E}^{ext} + \vec{E}^{qua}) - \eta_k \Phi \vec{\Omega} \right] - i\vec{q} D_k \delta n_k \quad (3.5)$$

$$-i\omega \vec{\Omega} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \vec{j}_k \quad (3.6)$$

$$\omega \delta n_k = \vec{q} \cdot \vec{j}_k \quad (3.7)$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{E}^{qua} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k \quad (3.8)$$

где \vec{q}, ω - волновой вектор и частота, а для физических величин в представлении Фурье использованы те же самые обозначения, что и в представлении \vec{r}, t . Далее, как и в главе 2, сначала исключаем δn_k , затем \vec{j}_k и получаем систему уравнений для $\vec{E}^{qua}, \vec{\Omega}$, которые затем решаются. После этого находим потоки квазичастиц и электрический ток по формуле

$$\vec{j}(\vec{q}, \omega) = \sum_{k=1}^3 e_k \vec{j}_k(\vec{q}, \omega) \quad (3.9)$$

как функцию электрического поля, то есть находим линейный отклик системы на полное электрическое поле $\vec{E} = \vec{E}^{ext} + \vec{E}^{qua}$. Прямые, но очень громоздкие формулы вынесены в приложение А, которое также позволяет проследить выкладки из главы 2, если опустить величины с индексами $k = 3, 4$ и приравнять $D_1 = D_2 = D$. Окончательный результат может быть записан в следующей форме:

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta \quad (3.10)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_t (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) + \sigma_l \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta \quad (3.11)$$

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right)^{-1} / (1 - i\omega\tau) \quad (3.12)$$

$$\sigma_l = \tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2 + \tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4 - \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1} - \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3} \right)^2 \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1^2} + \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3^2} \right)^{-1} / (1 - i\omega\tau) \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{\tau} = \Phi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right) \quad \frac{1}{\tilde{\tau}} = \Phi \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1^2} + \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3^2} \right) \quad (3.14)$$

где $\hat{q} = \vec{q}/q$ - единичный вектор, σ_k - парциальные проводимости дефектов, а величины $\tilde{\sigma}_k = \sigma_k i\omega / (i\omega - q^2 D_k)$. В (3.11) величины σ_t, σ_l - можно рассматривать как поперечную и продольную проводимости, то есть проводимости перпендикулярно и вдоль волнового вектора.

Формулы (3.10-3.14) описывают отклик льда через тензор проводимости. В некоторых случаях, его удобнее записать через тензор обобщенной диэлектрической проницаемости следующим образом:

$$D_\alpha(\vec{q}, \omega) = \tilde{\varepsilon}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) E_\beta(\vec{q}, \omega) \quad \tilde{\varepsilon}_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_\infty \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) \quad (3.15)$$

где $\varepsilon_\infty \approx 3.2$ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, обусловленная электронной системой и поляризацией ионной подрешетки льда, но не конфигурационной перестройкой протонной подрешетки.

Полученные формулы слишком громоздки для аналитического рассмотрения, и кажется более удобны для использования в численных расчетах. Тем не менее, можно получить ряд качественных выводов и аналитически. Во-первых, рассмотрим отклик на однородное электрическое поле, для которого $\vec{q} = 0$. В этом случае мы получаем изотропную проводимость равную поперечной проводимости $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_i \delta_{\alpha\beta}$, где σ_i дается формулой (3.12). В этом предельном случае зависимость проводимости от частоты имеет Дебаевскую форму. При этом интересно рассмотреть статическую проводимость, она оказывается равной:

$$\sigma(\vec{q} = 0, \omega = 0) = \frac{e^2}{e_1^2 / (\sigma_1 + \sigma_2) + e_3^2 / (\sigma_3 + \sigma_4)} \quad (3.16)$$

Откуда видно, что она не обращается в нуль, то есть в обыкновенном льде можно создать постоянный ток, если создать контакты, способные обмениваться со льдом протонами. В обыкновенном льде $(\sigma_1 + \sigma_2) \ll (\sigma_3 + \sigma_4)$, следовательно $\sigma(\vec{q} = 0, \omega = 0) = (e/e_1)^2 (\sigma_1 + \sigma_2)$. Таким образом, статическая проводимость обыкновенного льда определяется неосновными носителями (носителями с меньшей парциальной проводимостью).

Рассмотрим теперь, в этом же предельном случае, диэлектрическую проницаемость. Так как проводимость не равна нулю, то обобщенная диэлектрическая проницаемость в этом случае будет комплексной. Мнимая часть диэлектрической проницаемости при низкой частоте ведет себя, как $\varepsilon_i \propto \text{const} / i\omega$, то есть стремится к бесконечности при стремлении частоты к нулю. Для

действительной части обобщенной проницаемости получаем следующее выражение:

$$\operatorname{Re} \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2 \tau}{\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right)} \quad (3.17)$$

При выполнении условия $(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1 = (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3$ вклад протонной подсистемы в диэлектрическую проницаемость обращается в нуль. Физически это означает следующее. При приложении электрического поля дефекты связей, то есть квазичастицы с индексами 3 и 4, имеющие наибольшие парциальные проводимости, в первый момент полностью поляризуют протонную подрешетку. Если бы других носителей во льду не было, то через некоторое время ток бы прекратился, а лед был бы поляризован. Однако во льду имеется и другой тип носителей 1,2, движение которых деполяризует протонную подрешетку. Именно эти неосновные носители, парциальная проводимость которых меньше, и обеспечивают постоянный ток в частично поляризованной среде. Поэтому лед и поляризуется, и проводит постоянный ток. Но при выполнении условия $(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1 = (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3$ эффекты поляризации и деполяризации сравниваются, и лед является протонным проводником с невысокой диэлектрической проницаемостью, равной $\varepsilon_{\infty} = 3.2$.

Для наблюдения такого состояния льда необходимы специальные условия: легирование определенными примесями или высокие давления. В обыкновенном же льде проводимость σ_4 на несколько порядков превосходит другие парциальные проводимости. В этом случае, используя (3.14, 3.17), получаем

$$\operatorname{Re} \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi e_3^2}{\Phi} \approx 3.2 + \frac{23765,23}{T} \quad (3.18)$$

В точке плавления льда его действительная диэлектрическая проницаемость равна 90.25 и она увеличивается с понижением температуры по закону Кюри.

Если в полученных общих формулах положить $\omega = 0$ и сохранить конечное значение волнового вектора, то мы получаем выражение

$$\varepsilon_l(\vec{q}) = \frac{4\pi e_3^2}{\Phi q^2} \left[\frac{2n_1\Phi}{k_B T} \left(\frac{e_1}{e_3} + 1 \right)^2 + q^2 \right] \quad (3.19)$$

При выводе этого выражения были оставлены только проводимости H_3O^+ и L -дефектов, что соответствует ситуации в реальном льде. Откуда видно, что ослабление поля во льду происходит на двух масштабах. При больших значениях волнового вектора (им соответствуют малые расстояния) имеем $\varepsilon_l \approx 4\pi e_3^2 / \Phi$, что соответствует формуле (3.18). При малых значениях волнового вектора диэлектрическая проницаемость превращает кулоновский потенциал $V_c(\vec{q}) \propto 1/q^2$ в выражение $V \propto 1/q^2 \varepsilon_l(\vec{q}) \propto 1/(q^2 + \kappa^2)$, где обратная Дебаевская длина экранирования определяется формулой

$$\kappa^2 = \frac{2n_1\Phi}{k_B T} \left(\frac{e_1}{e_3} + 1 \right)^2 \quad (3.20)$$

То есть на больших расстояниях кулоновский потенциал имеет вид экранированного кулоновского потенциала.

Полученные формулы могут быть использованы для анализа экспериментальных результатов по измерению электрических характеристик обыкновенного льда. Покажем, как это может быть сделано. Выберем для параметров льда значения, приведенные в [23]:

$$D_1 = 3.52 \cdot 10^{-9} \quad D_2 = 8.80 \cdot 10^{-10} \quad D_3 = 0.0 \quad D_4 = 1.09 \cdot 10^{-3} \exp(-0.3/k_B T) \quad (3.21)$$

$$n_{01} = n_{02} = 2.06 \cdot 10^{28} \exp(-1.23/k_B T) \quad n_{03} = n_{04} = 2.06 \cdot 10^{28} \exp(-1.23/k_B T) \quad (3.22)$$

Здесь коэффициенты диффузии приведены в $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, концентрации в м^{-3} , энергии возбуждения в эВ, тогда постоянная Больцмана берется равной $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{эВ/К}$. Подставляя эти параметры в полученные выражения для проводимости и диэлектрической проницаемости, при $\vec{q} = 0$ получаем графики действительных и

мнимых частей диэлектрической проницаемости и действительной части проводимости, изображенные на рисунках 3.1, 3.2. Эти графики удобно сравнивать с экспериментальными кривыми.

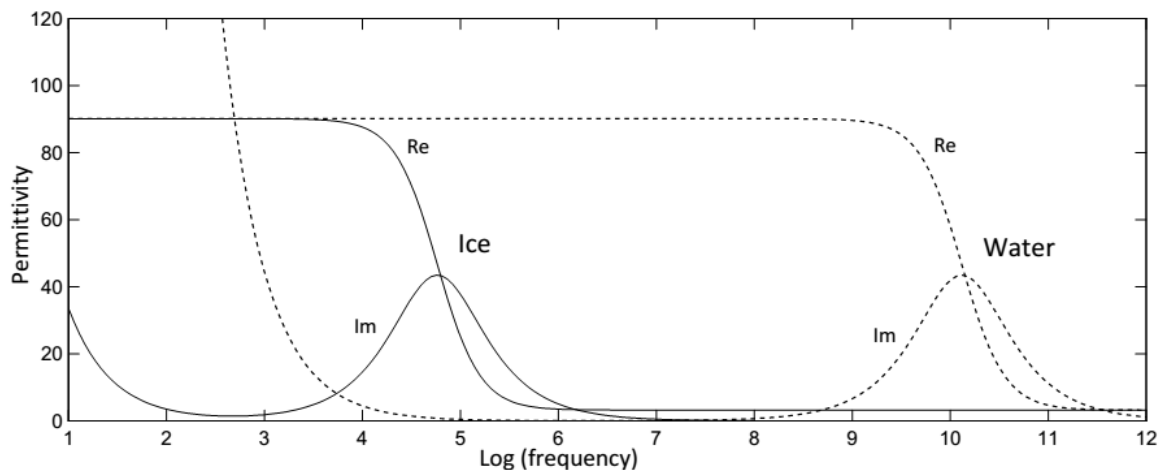


Рис.3.1: Частотная зависимость действительной и мнимой части обобщенной диэлектрической проницаемости для льда и “воды”.

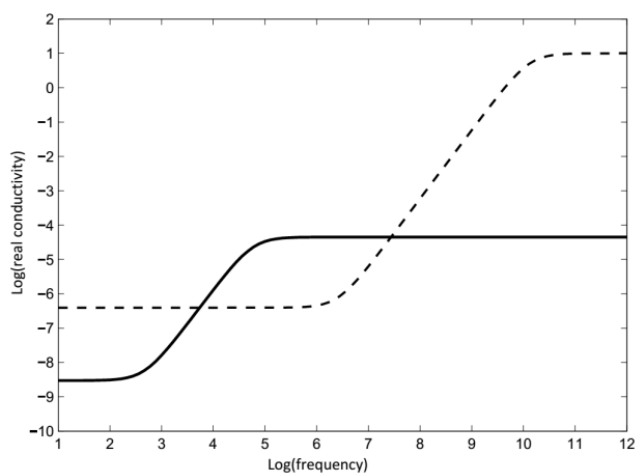


Рис.3.2: Действительная часть электрической проводимости как функция частоты для льда (сплошная линия) и для “воды” (пунктирные линии).

Варьируя коэффициенты диффузии и энергии активации (3.21, 3.22), можно добиться хорошего совпадения теоретических и экспериментальных кривых. Это осуществляется очень быстро с помощью короткой программы. В результате можно добиться большей точности определения параметров, чем анализируя разрозненные экспериментальные результаты при различных частотах.

3.2 Корреляционные функции поляризации в обыкновенном льде

Результаты для коэффициентов линейного отклика, то есть для проводимости и диэлектрической проницаемости как функций частоты и волнового вектора, позволяют так же, как в предыдущей главе с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы, найти корреляционные функции поляризации. Проще всего получить выражение для корреляционных функций поляризации при $T \rightarrow 0, \sigma_k \rightarrow 0, \tau \rightarrow \infty$. Предельный переход в этом случае полностью совпадает с рассмотренным в главе 2 предельным переходом, если считать, что в обыкновенном льде основными носителями являются L -дефекты. В результате мы получаем для корреляционной функции поляризации выражение:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{8e_3^2}{\sqrt{3}r_{00}} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) \quad (3.23)$$

При этом сначала был совершен предельный переход $T \rightarrow 0$, а затем $t \rightarrow \infty$ (или соответственно $\omega \rightarrow 0$). При таком предельном переходе вклад в корреляционную функцию от слагаемого в диэлектрической проницаемости типа $\sigma(\omega=0)/i\omega$ обращается в нуль, так как проводимость на постоянном токе, обращается в нуль при нулевой температуре. Выражение (3.23) в координатном представлении имеет следующий вид

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) \propto \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta}{r^3} \quad (3.24)$$

то есть корреляционная функция поляризации в обыкновенном льде также как и в спиновом имеет дипольную форму. Стоит еще раз подчеркнуть важность отмеченного выше порядка предельных переходов. При обратном порядке предельных переходов ситуация в обыкновенном льде аналогична ситуации в спиновом льде: корреляционная функция обращается в нуль.

3.3 Различие моделей спинового и обыкновенного льдов

Выше мы неоднократно использовали формальную аналогию между моделями обыкновенного и спинового льдов. Именно эта аналогия привела к появлению таких терминов как “спиновый лед” и “magnetricity”. Однако, между моделями обыкновенного и спинового льдов существуют и заметные различия, которые при некритичном использовании аналогии могут привести к ошибочным результатам. Цель этого раздела обсудить все различия между моделями обыкновенного и спинового льдов, а также обсудить модель спинового льда, которая в большей степени имитирует лед, чем стандартная модель спинового льда.

Первое качественное отличие моделей состоит в следующем. В обыкновенном льде водородная связь может находиться в 4-х состояниях: связь с нулем протонов, два состояния связи с одним протоном и связь с двумя протонами. В модели спинового льда роль водородной связи играют магнитные атомы на связях решетки типа алмаза, магнитные моменты которых могут быть направлены только вдоль связи. Магнитные моменты, описываемые Изинговскими псевдо-спиновыми переменными с двумя значениями, имитируют только два состояния водородной связи: один протон в том или ином минимуме энергии. Два других состояния водородной связи, с нулем и с двумя протонами не имеют своих аналогов в спиновом льде. Можно сказать, модель обыкновенного льда является своеобразным расширением модели спинового льда.

Во-вторых, так как состояния с нулем и с двумя протонами являются нарушениями второго правила льда, то можно сказать: второе правило льда может быть нарушено в обыкновенном льде, но оно всегда выполнено в спиновом льде. Соответственно в обыкновенном льде существуют дефекты двух типов: ионные дефекты H_3O^+ , OH^- и дефекты связей D, L , но в спиновом льде существуют только магнитные монополи (положительные и отрицательные). Причем магнитные монополи являются аналогами ионных дефектов, а аналогов дефектов связей в спиновом льде нет. Как отмечалось выше, ионные дефекты и дефекты связей

принципиально необходимы для существования постоянного тока в обыкновенном льде. При существовании только одного типа дефектов (ориентационных или ионных) постоянный ток становится невозможным. Именно в этом состоит принципиальное отличие спинового льда от обыкновенного: в спиновом льде, в отличие от обыкновенного, невозможен постоянный ток магнитных монополей. С этим же обстоятельством связана невозможность полной “экранировки” напряженности магнитного поля в спиновом льде. Другая интерпретация этого различия состоит в следующем. Поместим дополнительный протон в протонную конфигурацию с выполненными правилами льда. Это приведет к появлению сразу двух дефектов H_3O^+, D . Аналогично удаление одного протона из идеальной конфигурации Бернала-Фаулера приведет к появлению пары дефектов OH^-, L . То есть при таком рождении дефектов всегда рождается пара разнотипных квазичастиц, при этом сам такой процесс рождения возможен только благодаря существованию такой частицы как протон, несущей истинный электрический заряд.

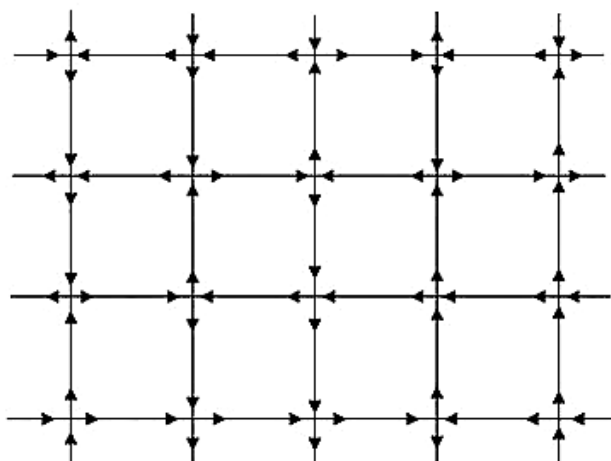


Рис.3.3: Расширенная модель квадратного спинового льда с двумя спинами на каждой связи. Первое правило льда - два спина направлены в вершину и два из вершины, второе правило льда – спины каждой связи параллельны.

Казалось бы, оба отмеченных выше различия не существуют в расширенной модели спинового льда, изображенной на рисунке 3.3. В этой модели на каждой

связи квадратной решетки расположены два псевдо-спина с возможными ориентациями вдоль связей. Сами псевдо-спины могут быть реализованы как островки магнитного материала (например, пермаллоя) на поверхности немагнитного материала (например, кремния), причем анизотропия формы обеспечивает ориентации псевдо-спинов только вдоль связей. Соответственно теперь каждая связь может находиться в четырех состояниях: спина параллельны друг другу (два состояния) и спины антипараллельны (два состояния). Имеются два правила льда (смотри подпись к рисунку 3.3), соответственно имеются два вида нарушений, аналогичных ионным дефектам и дефектам связей в обыкновенном льде. Таким образом, расширенная модель более полно имитирует обыкновенный лед, и в ней существуют магнитные монополи двух типов (все аналоги протонных дефектов обыкновенного льда). Пусть магнитное поле вызывает движение положительных монополей вдоль оси x (горизонтальная ось слева направо). Это движение поляризует связи вдоль оси x . Тогда движение отрицательно монополя нового типа (связь с моментами друг против друга, аналог L дефекта) в том же направлении будет деполяризовать связи. Следовательно, возможен постоянный поток магнитных монополей двух типов (неправильные вершины и связи), изображенных на рисунке 3.4.

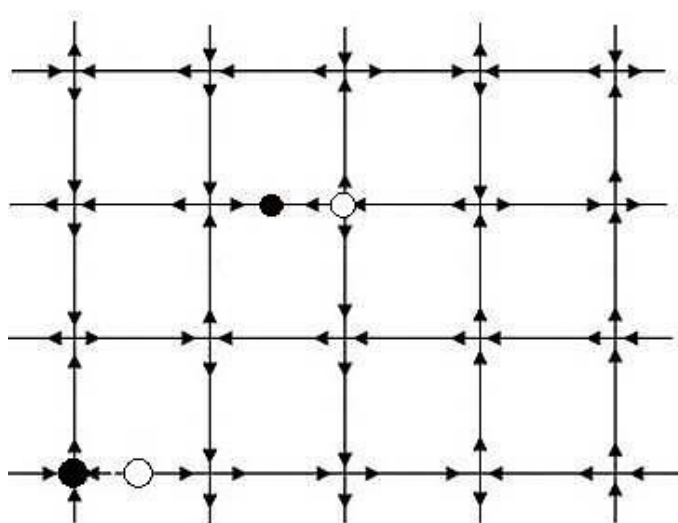


Рис.3.4: Магнитные монополи двух типов (неправильные вершины и неправильные связи) в расширенной модели квадратного спинового льда.

К сожалению, в отличие от обыкновенного льда, каждая пара таких монополей переносит нулевой магнитный заряд, следовательно, постоянный поток этих дефектов не приводит к постоянному магнитному току. Сформулированная расширенная модель спинового льда будет обладать новыми динамическими свойствами, но создать постоянный магнитный ток невозможно. Нетрудно видеть, что этот запрет на существование постоянного магнитного тока связан с самим утверждением об отсутствии частицы с магнитным зарядом, которая аналогична протону с электрическим зарядом.

В-третьих, рассмотрим количественные отличия двух моделей, которые также существенны. Как указано в главе 2, магнитный заряд магнитного монополя равен $g \approx 4.27 \cdot 10^{-12}$ дин/Гс, тогда как электрический заряд его аналога равен $e_1 \approx 0.62e$, где $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ ед. заряда. Эти значения приводят к огромной разнице в характерных энергиях. Так, константы взаимодействия в соответствующих гамильтонианах имеют следующий порядок величин:

$$J_{spin} \approx 3 \text{ К} \quad J_{ice} \approx 0.6 \text{ эВ} \quad (3.25)$$

Соответственно энергия образования пары магнитных монополей около 5К, а энергия образования пары дефектов во льду порядка 1эВ, то есть различаются примерно на три порядка. Это различие удобно проиллюстрировать соответствием температур. Так, температура 273К для льда эквивалентна температуре 0.24К для спинового льда.

Важное различие имеет место между энергиями во внешнем поле. Если рассмотреть типичное для экспериментов значение магнитного поля $H = 5000$ Гс, то на межатомном расстоянии магнитный монополь приобретает энергию порядка $\delta E \approx 7$ К, что сравнимо с энергией образования пары магнитных монополей. Это означает, что в таком поле существенно дополнительное рождение магнитных монополей приложенным полем, то есть нелинейные эффекты в описании релаксации. Линейный режим будет соответствовать более слабым магнитным полям. В то же время энергия, приобретаемая ионным дефектом в электрическом

поле равно 10^6 В/м (это максимально возможное электрическое поле, далее пробой) на межатомном расстоянии, равна примерно $3 \cdot 10^{-4}$ эВ, что много меньше энергии образования пары ионных дефектов. Соответственно, нелинейные эффекты в обыкновенном льде несущественны. В целом можно сказать, что в обыкновенном льде масштаб энергий – это электрон-вольты, а в спиновом льде – это градусы Кельвина.

3.4 Обобщенная диэлектрическая проницаемость воды

На рисунках 3.1, 3.2 приведены зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости льда от частоты. На тех же рисунках приведены графики, построенные по формулам (3.11-3.15), но для другого набора энергий активации дефектов, а именно

$$\varepsilon_{12} = 1.23, \varepsilon_{34} = 0.68 \rightarrow \varepsilon_{12}^w = 1.20, \varepsilon_{34}^w = 0.1 \text{ (эВ)} \quad (3.26)$$

Этим параметрам соответствуют пунктирные кривые, отмеченные индексом “вода”. Оказывается, что эти графики для диэлектрической проницаемости и проводимости во всем диапазоне частот не только качественно, но и количественно очень близки к соответствующим экспериментальным графикам из работы [88], полученным для воды вблизи температуры плавления льда $T_m = 273\text{K}$. Это совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей дает основание для предположения: электрические свойства воды могут быть описаны теорией, разработанной для льда, но с новыми энергиями активации нарушений правил льда (3.26). Подчеркнем, что с модификацией только двух числовых параметров новые теоретические зависимости совпадают с экспериментальными зависимостями для воды в очень широком диапазоне частот. Наиболее существенно замена (3.26) сказывается только на характерной частоте Дебаевской дисперсии, которая для воды на 6 порядков выше, чем для льда.

Эта гипотеза была впервые высказана в работе [89], и требовала дальнейшего анализа. Требовалось проанализировать возможность описания теории электрических свойств воды, соответствующей теорией для льда для более широкой области температур (не только в окрестности точки плавления), проанализировать температурные зависимости проводимостей, Дебаевской частоты, коэффициентов самодиффузии. Такая работа была проделана [90] для большого объема экспериментальных данных. В результате был сделан вывод: электрические свойства воды удивительно хорошо описываются

соответствующей теорией для льда в достаточно широком диапазоне температур и частот.

Но тогда возникает вопрос о физических причинах такого совпадения. Действительно, теория электрических свойств льда существенно использует тетраэдрическую структуру льда, которая приводит к появлению правил льда, к появлению конфигурационного вектора, к механизму поляризации движением квазичастиц и так далее. В работе [90] обсуждаемое совпадение объяснялось сохранением тетраэдрической структуры льда после плавления в пределах микрокристаллов размером порядка 5-7 атомных расстояний. То есть предлагалось рассматривать воду, как поликристалл с указанными выше размерами микрокристаллов. Тогда границы микрокристаллов будут содержать дефекты связей, и в целом концентрация дефектов связей будет на указанные 6 порядков выше. То есть сохранение тетраэдрической структуры на расстояниях порядка 5-7 вполне достаточно для применимости теории электрических свойств льда.

Далее, в главе 5, указанная гипотеза будет обсуждаться более детально. А именно будет предложен механизм резкого увеличения концентрации дефектов связей, его связь с реальным плавлением льда, и соответствие предлагаемой модели с наиболее обоснованными моделями структуры воды.

Глава 4

Корреляции в искусственном спиновом льде

4.1 Реализации искусственного спинового льда

Сразу после формулировки модели спинового льда и правил льда для спиновых систем появились попытки проиллюстрировать правила льда на языке простых и наглядных представлений. Для этого первоначально использовались обыкновенные магнитные стрелки. Действительно, одноименные магнитные полюса стрелок отталкиваются, а разноименные притягиваются друг к другу. Тогда при размещении стрелок на иголках, которые образуют квадратную решетку, получается система магнитов, изображенных на рисунке 1.9. Состоянию с наименьшей энергией будет соответствовать конфигурации стрелок с выполненным правилом льда: две стрелки в вершину и две из вершины, если разрешены только направления стрелок вдоль связей. Это утверждение становится очевидным, если рассматривать магнитный момент стрелки как аналог электрического диполя с двумя разноименными магнитными зарядами.

На этой системе можно качественно наблюдать некоторые детали поведения спинового льда. Например, можно создать распределение магнитов с нарушенными правилами льда, и затем наблюдать релаксацию системы к состоянию с наименьшей энергией. Или наблюдать поведение системы в магнитном поле, лежащем в плоскости магнитных моментов. Однако магнитные стрелки являются макроскопическими объектами, энергия взаимодействия магнитных моментов много больше тепловой энергии. Поэтому система магнитных моментов ведет себя как детерминированная система магнитов. Ее описание описывается полностью динамическими уравнениями. Для имитации же спинового льда необходима система, которая ведет себя статистически. Для этого энергия взаимодействия магнитных моментов должна быть меньше или сравнима с тепловой энергией. Естественный путь достижения этого результата состоит в

уменьшении энергии магнитного взаимодействия между указанными выше стрелками, что можно получить уменьшением размера стрелок.

Именно по такому пути пошли авторы работы [7], которые методами литографии создали на поверхности кремния островки пермаллоя, расположенные на связях квадратной решетки. Форма островков была вытянутой вдоль связей, и анизотропия формы обеспечивала намагниченность только вдоль связей. Постоянная квадратной решетки менялась в пределах от 320нм до 880нм, при фиксированном размере островка 220нм·80нм в плоскости поверхности и толщиной 25нм. Эти размеры были достаточны, чтобы островок состоял из одного ферромагнитного домена. Магнитный момент каждого островка был около $3 \cdot 10^7$ магнетонов Бора, напряженность магнитного поля островка в центре ближайшего соседа около $H=10Э$, что дает энергию взаимодействия около $10^4К$. Это примерно в 34 раза больше тепловой энергии при комнатной температуре. Если учесть, что энергия взаимодействия в спиновом льде около 5К, то комнатная температура для искусственного спинового льда, была эквивалентна температуре 0.15К для реального спинового льда.

Рассмотренная структура не совсем эквивалентна реальному спиновому льду, в котором все конфигурации с выполненными правилами льда имеют равную энергию. В этой же структуре среди конфигураций с выполненными правилами льда имеется некоторая разность энергий: конфигурации с магнитными моментами навстречу друг другу не эквивалентны конфигурациям с поворотом магнитного момента в вершине на 90 градусов. Однако, эта разница меньше энергии нарушения правила льда, и кроме того, она может быть уменьшена выбором размера и формы островка. Несмотря на отмеченное различие, авторам работы удалось наблюдать характерное для спинового льда упорядочение и образование нарушений правил льда, то есть магнитных монополей. Определение ориентаций магнитных островков происходило с использованием магнитного силового микроскопа.

Примерно в это же время в работе [73] сообщалось о создании искусственного спинового льда другой структуры, изображенной на рисунке 1.10.

В этой структуре магнитные островки находились в серединах связей гексагональной решетки, и их магнитные моменты могли быть ориентированы только вдоль связей. Решетка центров связей для гексагональной решетки образует решетку типа КагOME, то есть эта решетка является дуальной для гексагональной решетки. Состояния с наименьшей энергией соответствуют конфигурациям вершин с двумя спинами в вершину и одним спином из вершины (или наоборот). Несмотря на то, что это правило отличается от обычного правила льда, структура из магнитных островков в центрах связей гексагональной решетки также получила название спинового льда: искусственный спиновый лед со структурой КагOME.

Интересные объекты получаются, если магнитные островки соединить в вершинах. Тогда в полученных двумерных структурах возможно создание электрического тока. Взаимодействие этого тока и магнитного упорядочения представляется интересной фундаментальной и важной прикладной задачей [73]. Искусственные спиновые льды можно создавать с самыми различными параметрами, вводить в них различные отклонения от идеальной структуры. Их структуру удобно исследовать с помощью магнитного силового микроскопа, можно манипулировать ориентациями отдельных островков локальным приложением магнитного поля. Для двумерных спиновых структур существует ряд точных теоретических решений, которые могут быть использованы при анализе экспериментальных результатов [91,92]. Двумерные модели легче поддаются моделированию методами Монте-Карло, так как число спинов растет с ростом размера системы медленнее, чем для трехмерных структур. Все перечисленное делает искусственный спиновый лед удобной лабораторией по изучению систем с фрустрированным взаимодействием. В этой главе мы опишем ряд результатов, полученных нами при изучении квадратного искусственного спинового льда, методом численного моделирования.

4.2 Численное моделирование двумерного спинового льда

В главе 2 методом магнитных монополей были получены равновесные корреляционные функции намагниченности в трехмерном спиновом льде, смотри формулу (2.45). Казалось бы, точно так же, как и в главе 2, аналогичный результат может быть получен и для двумерной системы. Тогда в координатном представлении для корреляционной функции двумерного спинового льда мы получаем следующую форму корреляционной функции

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) \propto \frac{\delta_{\alpha\beta} - 2\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta}{r^2} \quad (4.1)$$

Этот результат может быть проверен методами численного моделирования, тем самым будет проверена применимость модели невзаимодействующих магнитных монополей в двумерной системе.

Далее, в теории систем с правилами льда очень большое значение имеет формула (2.4), описывающая зависимость энтропии от конфигурационного вектора. Расчет коэффициента Φ в этой формуле – очень сложная комбинаторная задача, приближенно решенная в работе [27]. Результат этой работы также может быть проверен методами численного моделирования.

Эти две задачи (проверка дипольного вида корреляционной функции и разложения энтропии по конфигурационному вектору) были основной целью работы [93], в которой методом Монте-Карло [77,78,79] исследовался квадратный спиновый лед. Двумерный или квадратный лед был выбран из соображений простоты: более простая решетка, число спинов в кластере растет медленнее, чем для трехмерных моделей. Однако первые полученные результаты были настолько неожиданные, что цель работы была модифицирована: на первый план вышло исследование статистических свойств намагниченности кластеров двумерного спинового льда в зависимости от их размера.

Модель двумерного, квадратного спинового льда изображена на рисунке 1.9. Изинговские спины расположены в центрах связей и могут быть направлены

влево/вправо на горизонтальных и вверх/вниз на вертикальных связях с выполнением правила льда в вершинах. Все вершины, удовлетворяющие правилу льда, обладают одинаковым статистическим весом или одинаковой энергией. Нарушения правила льда, то есть вершины с тремя спинами (одним спином) внутрь и одним спином (тремя спинами) наружу, несут эффективный магнитный заряд и имеют конечную энергию возбуждения.

Обычный алгоритм порождения спиновых конфигураций путем переворота одного спина [77,78,79] при применении к моделям типа льда является экспоненциально неэффективным при низких температурах. Действительно, из рисунка 1.9 видно, что любой переворот отдельного спина в конфигурации основного состояния приводит к нарушению правила льда, к возрастанию энергии на конечную величину. Так как вероятность перехода в новую конфигурацию пропорциональна $\exp(-\Delta E/k_B T)$, то она становится очень малой при низких температурах, что означает экспоненциальный рост времени имитации с понижением температуры. Для изучения свойств основного состояния данный метод непригоден полностью.

Для того чтобы обойти эту трудность, были разработаны специальные алгоритмы, реализующие одновременный переворот множества спинов, который обеспечивает преодоление барьеров энергии [78,94,95,96]. В применении к рассматриваемой модели подобные алгоритмы сводятся к выделению циклов, содержащих спины, ориентированные в одном направлении обхода цикла и одновременный переворот всех спинов цикла. Такие перевороты не нарушают правил льда и сильно сокращают время Монте-Карло имитации, но и они не решают проблему. Дело в том, что пространство спиновых конфигураций имеет очень сложную структуру, фактически разбито на топологические секторы, переходы между которыми затруднены [97]. В частности, переходы между секторами нереализуемы вышеупомянутыми алгоритмами. Это утверждение становится очевидным, если заметить, что переворот всех спинов цикла (замкнутого контура с ориентацией спинов вдоль контура) не меняет

намагниченности. Следовательно, используя такие алгоритмы, невозможно покинуть пределы сектора с заданным значением намагниченности.

Чтобы преодолеть эту трудность мы разработали новый алгоритм порождения конфигураций, который состоит из двух шагов и порождает конфигурации, более равномерно распределенные по конфигурационному пространству. На первом шаге этого алгоритма задается совершенно случайная спиновая конфигурация без каких-либо ограничений: для выбора ориентации каждого спина подбрасывается правильная монета. На втором шаге проводится отжиг полученной случайной конфигурации до получения конфигурации основного состояния с использованием стандартного алгоритма Метрополиса при случайном выборе спина [77,79]. Этот алгоритм оказался достаточно быстрым, он позволяет рассматривать большие кластеры, и тривиальным образом обобщается для использования на многопроцессорных установках. С использованием этого алгоритма, для кластера квадратной формы с числом спинов N мы порождали L конфигураций, полностью удовлетворяющих правилам льда. Для каждой конфигурации l подсчитывалась полная намагниченность по формуле:

$$\vec{M}(l) = \sum_{k=1}^N s_k(l) \hat{e}_k \quad (4.2)$$

Здесь $s_k(l) = \pm 1$ - Изинговские спины в конфигурации с индексом l , k - номер спина во внутренней области кластера, не включающей по два слоя вершин со стороны каждой границы, $N < N'$ - число спинов во внутренней области кластера, $\hat{e}_k = \hat{e}_x, \hat{e}_y$ - единичные векторы вдоль связей. Суммирование только по внутренней области кластера проводилось с целью избежать возможного эффекта поверхности. Число спинов во внутренней части кластера N менялось в пределах от 40 до 77224, а число порождаемых конфигураций всегда было равным $L=10^5$. В отдельных случаях, для уточнения и проверок, использовались значения $N=19860204$ и $L=10^6$.

Полученные значения намагниченности использовались для расчета первых выборочных моментов по формулам:

$$E(M_{x,y}^m) = L^{-1} \sum_{l=1}^L M_{x,y}^m(l), \quad E(M_x^m M_y^n) = L^{-1} \sum_{l=1}^L M_x^m M_y^n \quad (4.3)$$

где показатели степени $m, n=1,2,3,4$. Также вычислялись две гистограммы или доли конфигураций с заданными значениями проекции намагниченности: $f(M_x, M_y)$, $f(M_x)$, которые использовались для оценки гипотезы о функции распределения. Все величины вычислялись как функции числа спинов во внутренней области кластера N , для исследования зависимости результатов от числа спинов в кластере. Для контроля аналогичные вычисления проводились для систем спинов без взаимодействия, результаты для которых известны и очевидны.

При практической реализации описанного выше алгоритма были обнаружены значительные артефакты и корреляции, вносимые простыми генераторами псевдослучайных чисел. С целью их исключения мы проводили начальные расчеты с использованием файлов действительно случайных, а не псевдослучайных чисел [98]. К сожалению, размер этих файлов не позволяет проводить достаточно длинные расчеты, которые необходимы для больших кластеров. Поэтому файлы действительно случайных чисел были использованы только для тестирования различных генераторов псевдослучайных чисел. Таким способом было установлено, что генератор псевдослучайных чисел “петля Мерсенна” дает наилучшие результаты, к тому же он обладает гигантским периодом 2^{19937} , что позволяет проводить самые длительные расчеты [99].

4.3 Особенности корреляций в двумерном спиновом льде

Перейдем к описанию и обсуждению результатов. Начнем с результатов для гистограммы. На рисунке 4.1 приведен график двумерной гистограммы или плотности конфигураций как функции намагниченности.

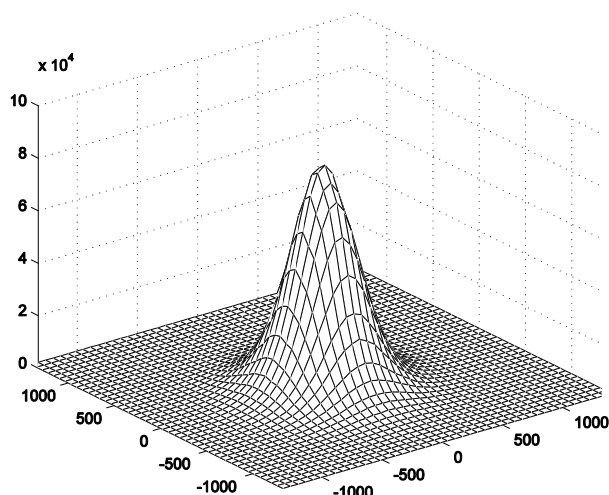


Рис.4.1: Гистограмма $f(M_x, M_y)$ – число конфигураций в зависимости от значений проекций намагниченности. График изотропен и имеет максимум при $\vec{M} = 0$.

Из графика видно, что плотность имеет максимум при нулевой намагниченности и изотропна. Эти результаты ожидалось из общих соображений и могут рассматриваться как доказательства отсутствия грубых ошибок в численных расчетах или отсутствия какого-то детерминированного элемента в описанном выше алгоритме. Заметим, что этот график очень чувствителен к любой попытке ускорить алгоритм порождения конфигураций вставкой каких-либо детерминированных элементов. Вставка на первый взгляд совершенно изотропных, детерминированных элементов в процесс порождения конфигураций, приводит к сильным искажениям гистограммы.

Далее, обсудим результаты для выборочных моментов. Расчеты показали, что моменты нечетных порядков $E(M_x^1, M_x^3)$, $E(M_y^1, M_y^3)$ равны нулю, а $E(M_x^2, M_x^4) = E(M_y^2, M_y^4)$ отличны от нуля, что соответствует изотропии графика на

рисунке 4.1. Также равен нулю смешанный момент $E(M_x, M_y)$. Точность эти утверждений растет с ростом числа порождаемых конфигураций L , что было проверено до значений $L=10^6$. Неожиданный результат заключается в поведении дисперсии DM_x с ростом числа спинов внутри кластера N , смотри рисунок 4.2.

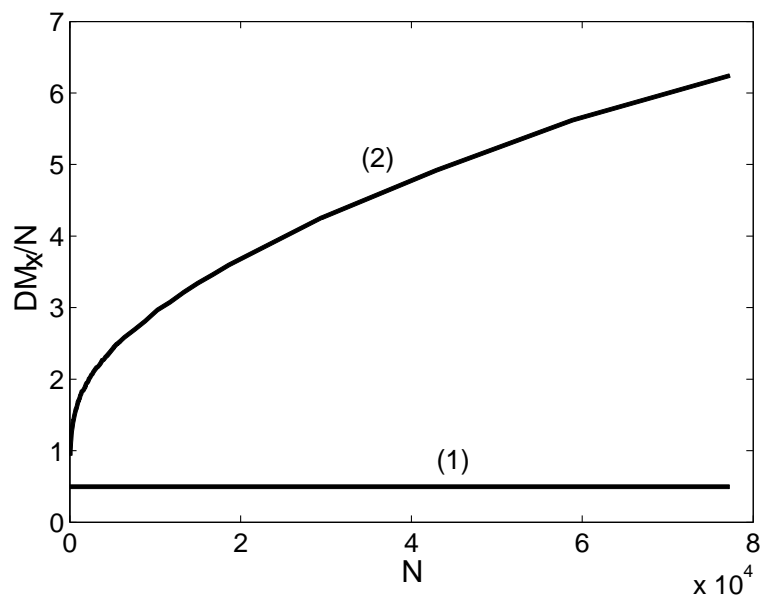


Рис.4.2: Зависимость дисперсии проекции намагниченности, отнесенной к числу частиц от числа частиц для спинов без взаимодействия (1) и для спинов, взаимодействующих в соответствии с правилами льда (2). Линия (1) соответствует центрально-предельной теореме, тогда как линия (2) не описывается этой теоремой.

Так как центрально-предельная теорема говорит, что дисперсия DM_x должна быть пропорциональна числу спинов N , то удобно по вертикальной оси отложить величину DM_x/N , тогда при выполнении этой теоремы в качестве графика получили бы горизонтальную прямую линию. Из рисунка 4.2 видно, что для системы без взаимодействия $DM_x/N = const$, то есть центрально-предельная теорема выполняется, тогда как для системы с правилами льда $DM_x/N \neq const$ и теорема не выполняется. Аппроксимация зависимости DM_x/N от числа спинов N в этом случае возможна степенной функцией

$$DM_x/N = a + bN^\alpha \quad (4.4)$$

где параметр $\alpha = 0.37$. Нарушение центрально-предельной теоремы в данном случае связано с нарушением условия ее применимости: независимости случайных величин. Правила льда в двумерном случае приводят к настолько сильным корреляциям, что центрально-предельная теорема становится неприменимой.

Зависимость дисперсии (4.4) несовместима с двумерными дипольными корреляциями, описываемыми формулой (4.1). Покажем это. Для этого проведем оценку дисперсии (суммирование ниже только по горизонтальным связям, D -дисперсия, E -среднее значение):

$$DM_x = E \left[\left(\sum_{i \in h.b.} s_i \right) \left(\sum_{k \in h.b.} s_k \right) \right] = E \sum_i s_i^2 + E \sum_{i \neq k} s_i s_k \leq \frac{N}{2} \left[1 + \sum_k E(s_0 s_k) \right] \quad (4.5)$$

Выражение $E(s_0 s_k)$ есть корреляционная функция спинов $K(r_{0k})$. Если использовать для нее двумерный вариант дипольной корреляционной функции из (4.1), то оценку можно продолжить следующим образом:

$$DM_x \leq \frac{N}{2} \left[1 + a_1 \int_{b_1}^{\sqrt{N}} \frac{dr}{r} \right] \Rightarrow \frac{DM_x}{N} \leq a_2 + b_2 \ln N \quad (4.6)$$

Здесь $a_{1,2}, b_{1,2}$ - положительные константы, для корреляционной функции использована оценка $K(r) \leq r^{-2}$. Правая часть последнего неравенства растет медленнее, чем степенная функция (4.4). Для воспроизведения зависимости (4.4) следует предположить, что на больших расстояниях корреляционная функция имеет поведение вида $K(r) \sim r^{-2+\beta}$ с параметром $\beta = 0.74$. То есть корреляции убывают значительно медленнее, чем дипольным образом, как $K(r) \sim r^{-2+\beta}$.

Мнение о дипольном характере корреляций, в том числе и в двумерных моделях типа льда, достаточно широко распространено. Поэтому несогласие наших численных результатов с ними следует обсудить подробнее. Вывод о поведении спин-спиновой корреляционной функции на больших расстояниях как $K(r) \sim r^{-2}$ основан на результатах двух типов исследований. Во-первых, часто утверждается, что такое поведение соответствует точному решению [100]. Это

утверждение не более чем чрезмерное расширение применимости результатов работы [100], в которой подобное поведение корреляционных функций было получено для 6-вершинной модели с параметром $\Delta=0$, тогда как для модели двумерного льда он равен $\Delta=1/2$. Вторым источником, на котором основан этот результат, являются работы [83,84,85]. Утверждения этих работ базируются на использовании статистического веса спиновой конфигурации с намагниченностью \vec{M} в виде:

$$P\{\vec{M}\} \propto \exp[S(\vec{M})], \quad S(\vec{M}) = S(0) - \frac{K}{2} \vec{M}^2 \quad (4.7)$$

где $S(\vec{M})$ - энтропия системы при фиксированной намагниченности. На самом деле, вторая из формул (4.7) является лишь первым членом разложения энтропии по намагниченности [27]. Поэтому утверждения о дипольном характере корреляционных функций намагниченности [83,84,85] следует считать приближенными: они могут выполняться или нарушаться. Как показывают наши результаты, в двумерном случае они нарушаются.

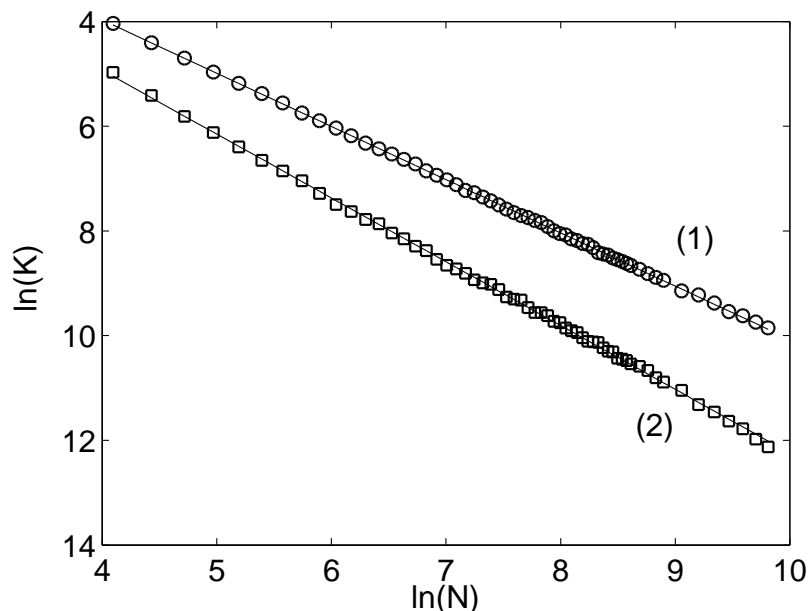


Рис.4.3: Зависимость величины $K = \partial[\ln P(M)]/\partial(M^2)$, то есть коэффициента в разложении конфигурационной энтропии по квадрату намагниченности, от числа спинов для системы спинов без взаимодействия (кривая 1) и для спинового льда (кривая 2).

Обсудим более детально вопрос о применимости второй из формул (4.7) более детально. Величина $\ln P(M)$ имеет смысл условной энтропии, или энтропии при заданной величине намагниченности. Рассмотрим график величины $K = \partial[\ln P(M)]/\partial(M^2)$ при $M^2 \rightarrow 0$ от числа спинов в кластере, изображенный на рисунке 4.3. Для невзаимодействующих спинов (смотри линию 1 на графике) оказалось, что $K \propto N^{-1}$. Так как намагниченность $M \propto N$, то энтропия $S(\vec{M})$ в формуле (4.7) оказывается пропорциональной N , то есть является экстенсивной величиной. В противоположность этому для системы спинов с правилами льда $\propto N^{-1.23}$ (линия 2 на графике). Тогда условная энтропия $S(\vec{M}) \propto N^{0.77}$, то есть является неэкстенсивной величиной. Видно, что условная энтропия растет с числом частиц медленнее, чем для невзаимодействующих спинов. Это также является следствием достаточно сильных двумерных корреляций. В трехмерном случае такого различия между спинами с правилами льда и спинами без взаимодействия нет.

Подчеркнем, что неэкстенсивный характер условной энтропии связан именно с медленным убыванием корреляций, а не с дальнедействующим характером взаимодействия. Формально, неэкстенсивный характер энтропии означает невозможность разложения в виде формулы (4.7) для двумерных систем, соответственно с неприменимостью для них теории, основанной на использовании этой формулы для энтропии. Этот факт полностью согласуется с отсутствием дипольных корреляций в двумерном случае. Таким образом, мы приходим к выводу, что корреляции в двумерном случае настолько сильны, что они приводят к более медленному убыванию корреляционных функций, чем дипольное убывание, а также к неэкстенсивности условной энтропии.

Теперь исследуем математический смысл такого сильного характера корреляций. Для этого сначала сравним две гистограммы $f(M_x)$: для спинового льда и для системы без взаимодействия, смотри рисунок 4.4.

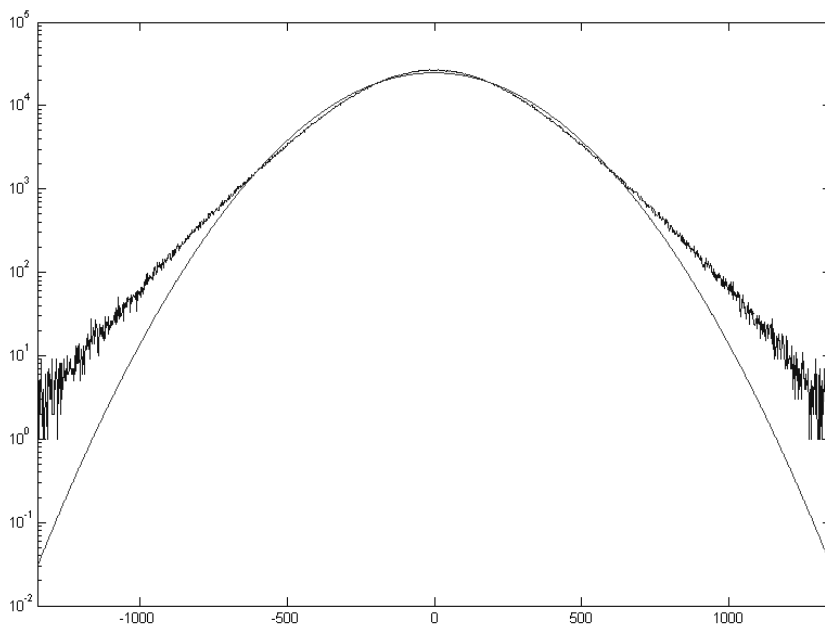


Рис.4.4: Число конфигураций $f(M_x)$ от значения проекции намагниченности для спинового льда и для системы без взаимодействия.

Видно, что распределение конфигураций по намагниченности для спинового льда заметно шире, чем для системы спинов без взаимодействия. При этом может показаться, что широкая кривая является также Гауссовой только с большей дисперсией.

Проверим это предположение. В математической статистике такая задача называется задачей проверки гипотезы о функции распределения. Для ее решения используем метод Пирсона. Для этого построим на одном графике две кривые: экспериментальную кривую и Гауссову кривую с нулевым средним и с экспериментальным значением дисперсии (два параметра заданы). После этого разобьем интервал изменения M_x на 100 интервалов. Тогда число степеней свободы равно $k=100-2-1=97$ (2 параметра в подгоночной кривой фиксированы: математическое ожидание и дисперсия). Использование численных результатов моделирования дает для параметра Пирсона значение $\chi^2 = 5 \cdot 10^3$, что больше квантили $\chi_{\alpha,97}^2$ при любых доверительных вероятностях α . Последнее означает, что гипотеза о гауссовом характере экспериментальной плотности не может быть

принята при любой доверительной вероятности. Таким образом, мы приходим к выводу, что намагниченность (сумма большого числа спинов) имеет негауссово распределение. То есть центрально-предельная теорема в данном случае нарушена.

В этом нет никакого противоречия с теорией вероятности. Действительно, для применимости центрально-предельной теоремы в стандартном виде одним из условий является независимость отдельных случайных величин, которое в данном случае нарушено. В математике рассматриваются также центрально-предельная теорема и для в некоторой степени зависимых или слабо зависимых случайных величин. Эти виды теорем также не противоречат нашим данным. Просто зависимость между спинами в двумерной модели спинового льда настолько сильная, что не удовлетворяет условиям этих теорем. В то же время, для трехмерных моделей спинового льда соответствующие корреляции между спинами удовлетворяют условиям этих теорем, в результате намагниченность имеет гауссову форму (4.7). Экспериментальная функция распределения для спинового льда наиболее близка к автомодельному распределению $f(x,t) = t^{-H} g(xt^{-H})$ со значением параметра $H \approx 0.68$. Роль дискретного времени при этом играет число спинов в системе. Такого типа функции распределения встречаются в теории аномальной диффузии (нормальная диффузия соответствует значению $H = 0.5$).

В заключение этой главы еще раз перечислим основные результаты этой главы. Для намагниченности двумерного спинового льда не выполняется центрально-предельная теорема, то есть плотность распределения намагниченности является негауссовой. Поведение дисперсии намагниченности согласуется с более медленно убывающими корреляциями, чем дипольные корреляции. Наконец, условная энтропия является неэкстенсивной величиной, что также является следствием дальнедействующих корреляций. Отметим, что неэкстенсивная энтропия встречалась в системах с дальнедействующими взаимодействиями (гравитационное взаимодействие, гидродинамическое,

дипольное и так далее). Насколько нам известно, рассмотренная модель это первый пример системы с предельно короткодействующим взаимодействием, но с далекодействующими корреляциями, нарушающими экстенсивность энтропии.

Глава 5

Устойчивость основного состояния

5.1 Разрушение основного состояния спинового льда

В предыдущих главах нарушения правил льда рассматривались фактически как невзаимодействующие классические квазичастицы, что справедливо для достаточно низких концентраций квазичастиц и, следовательно, для больших средних расстояний между ними. При этом для равновесных относительных концентраций магнитных монополей в спиновом льде было получено выражение:

$$x_{\pm} = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{E_{\pm}}{2k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Здесь E_{\pm} - энергии образования пар магнитных монополей, x_{\pm} - относительные концентрации пар, то есть $0 \leq x_{\pm} = n_{\pm}/N \leq 0.5$, где n_{\pm} - объемная концентрация пар и N - число тетраэдров или число узлов решетки типа алмаза. Это выражение получалось в результате минимизацией свободной энергии на один тетраэдр, которая при малых концентрациях имела вид [82]:

$$f(x) = E_{\pm}x + k_B T \{2x \ln(x) + (1-2x) \ln[2(1-2x)/3]\} \quad (5.2)$$

В этом выражении слагаемое $E_{\pm}x$ соответствует энергии магнитных монополей, и ее пропорциональность концентрации означает, что магнитные монополи считаются невзаимодействующими. В таком приближении возникают непрерывные зависимости концентрации магнитных монополей от температуры (5.1). Однако, магнитные монополи обладают эффективными магнитными зарядами, энергия взаимодействия которых на межатомных расстояниях порядка 3-5К, не может считаться малой при типичных температурах эксперимента ≤ 1 К. Каким эффектам в температурной зависимости концентраций приведет учет этого

взаимодействия? Этот вопрос исследовался нами в работе [101] и подробно описан в данном разделе.

Для описания влияния взаимодействия заметим, что энергия рождения пары магнитных монополей E_{\pm} состоит из двух частей: E_1 - энергия рождения пары, разделенной межатомным расстоянием, E_2 - энергии разделения пары на большое расстояние, при этом $E_{\pm} = E_1 + E_2$ (смотри рисунок 1.8). При этом энергия разделения пары легко вычисляется как работа против силы магнитного Кулоновского взаимодействия

$$E_2 = -g \int_a^{\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \quad (5.3)$$

где g - заряд магнитного монополя, $\varphi(r)$ - потенциал напряженности магнитного поля одного из монополей пары, a - минимальное расстояние между магнитными монополями, равное их удвоенному радиусу. Важно заметить, что энергия разделения пары E_2 зависит от концентрации магнитных монополей, благодаря экранировке магнитного кулоновского взаимодействия между ними. Эта зависимость приводит к важным последствиям. Действительно, с ростом концентрации экранировка усиливается, и энергия E_2 уменьшается. Но тогда должна увеличиваться концентрация магнитных монополей. Возникает положительная обратная связь, которая при определенной температуре может привести к резкому, скачкообразному росту концентрации нарушений правил льда, то есть к разрушению или плавлению основного состояния.

Исследуем это явление подробнее. Для экранированного потенциала иона радиуса a с зарядом g используем приближение Дебая-Хюккеля из теории электролитов [102]:

$$\varphi(r) = \frac{g \exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (5.4)$$

где $\kappa = \sqrt{8\pi g^2 n / k_B T} = \sqrt{8\pi g^2 N / k_B T} \sqrt{x}$ - обратная длина Дебаевской экранировки. Заметим, что при стремлении размера иона к нулю $a \rightarrow 0$ получается обычное выражение для потенциала точечного экранированного заряда. Из формул (5.3, 5.4) получаем:

$$E_2 = \frac{g^2}{a} \frac{1}{1 + \kappa a} = \frac{g^2}{a} \left(1 - \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \right) \quad (5.5)$$

Второе слагаемое в скобке дает уменьшение энергии рождения пары благодаря экранированию взаимодействия. В результате вместо формулы (5.2) для свободной энергии на одну вершину получаем выражения

$$f(x) = E_1 x + \frac{g^2/a}{1 + \kappa a} x + k_B T \{ 2x \ln(x) + (1 - 2x) \ln[2(1 - 2x)/3] \} \quad (5.6)$$

$$\tilde{f}(x) = E x + \frac{3.04x}{1 + 7.05\sqrt{x/T}} x + T \{ 2x \ln(x) + (1 - 2x) \ln[2(1 - 2x)/3] \} \quad (5.7)$$

где второе выражение записано для свободной энергии, измеряемой в градусах Кельвина, и использованы значения известных числовых констант, $E = E_1/k_B$ - энергия магнитных монополей на минимальном расстоянии в градусах Кельвина. Выражение (5.7) более удобно для численного анализа. Приведем численные значения использованных констант:

$$g = 4.27 \cdot 10^{-12} \text{ дин/Гс} \quad a = 4.34 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad N = 7.95 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \quad g^2/a = 4.2 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \quad (5.8)$$

Задача нахождения равновесной концентрации заключается в нахождении абсолютного минимума выражения (5.7) как функции x , при этом константу E мы будем рассматривать как свободный параметр. Эта задача решается численно, но качественно решение может быть исследовано следующим образом. При $7.05\sqrt{x/T} \ll 1$ первые два слагаемых в формуле (5.7) могут быть заменены на

$$E x + \frac{3.04x}{1 + 7.05\sqrt{x/T}} \approx (E + 3.04)x \quad (5.9)$$

и мы приходим к задаче для невзаимодействующих частиц и к формуле для концентрации вида

$$x_{\pm} = (2/3)\exp\left(-\frac{E+3.04}{T}\right) \quad (5.10)$$

Однако, при $7.05\sqrt{x/T} \approx 1$ и больше становится заметным уменьшение эффективной энергии активации $E+3.04/(1+7.05\sqrt{x/T})$. На формальном языке, у функции $\tilde{f}(x)$ появляется второй локальный минимум. Для достаточно низких температур абсолютным является минимум с наименьшей концентрацией. При росте температуры этот минимум повышается, тогда как второй минимум, с большей концентрацией, понижается. При некоторой критической температуре T_m оба минимума сравниваются, и при более высоких температурах $T > T_m$ абсолютным минимумом является минимум, соответствующий более высокой концентрации. Физически это означает фазовый переход первого рода из состояния с низкой концентрацией в состояние с высокой концентрацией нарушений правила льда. Мы интерпретируем этот фазовый переход, как плавление основного состояния льда. На рисунке 5.1 изображен график свободной энергии для температуры близкой к температуре фазового перехода.

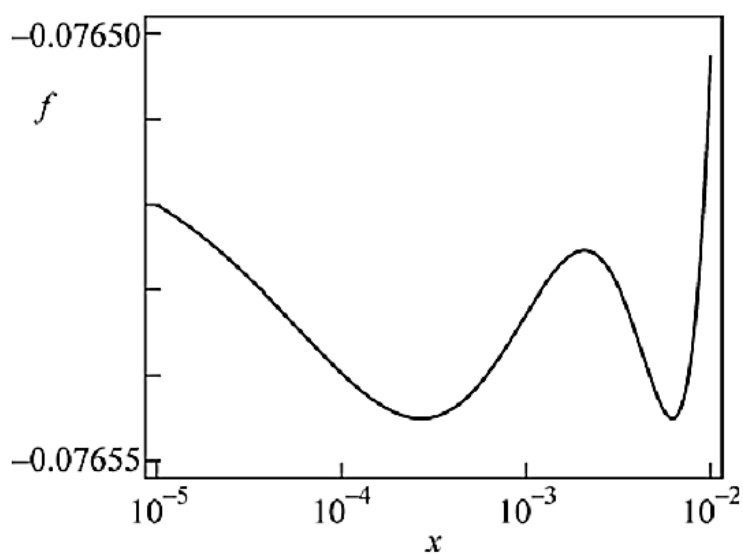


Рис.5.1: Зависимость свободной энергии спинового льда на один тетраэдр от концентрации пар монополей при параметре $E=0.8\text{К}$ и температуре $T_m=0.1887\text{К}$ (температура равна температуре фазового перехода первого рода при выбранном значении параметра).

Следующий рисунок 5.2 показывает изменение равновесной концентрации с температурой при выборе параметра $E=0.6\text{К}$.

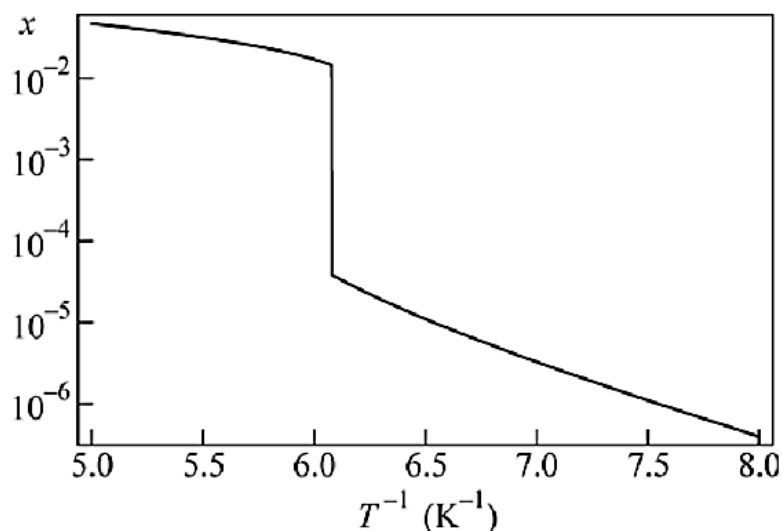


Рис.5.2: Зависимость относительной концентраций пар магнитных монополей от обратной температуры при $E=0.6\text{К}$. Фазовый переход происходит при температуре $T=0.1664\text{К}$.

Можно построить график зависимости температуры плавления от неизвестного параметра E , такой график приведен на рисунке 5.3.

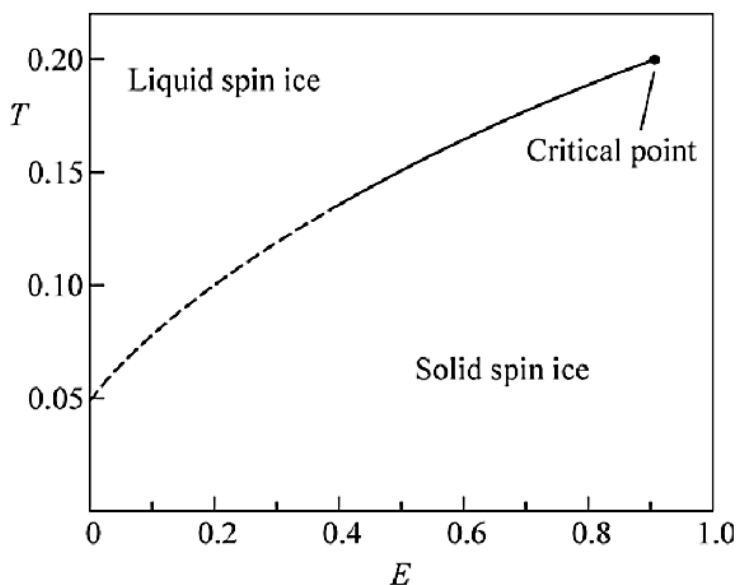


Рис.5.3: Зависимость критической температуры от энергии образования пары монополей, разделенных минимальным расстоянием (или фазовая диаграмма спинового льда). Указана критическая точка: при больших значениях параметра E плавление отсутствует.

Этот график можно рассматривать как фазовую диаграмму спинового льда. Ниже кривой плавления действительно имеется состояние спинового льда с низкой концентрацией нарушений правил льда. При переходе кривой плавления, то есть выше ее, концентрация нарушений правил льда становится настолько высокой, что это состояние можно интерпретировать как жидкое состояние спинового льда, а фактически парамагнитное состояние. Сплошная часть кривой плавления соответствует области, в которой выполнено условие применимости теории экранирования Дебая-Хюккеля, то есть $r_D \gg a$ для обоих минимумов. Тогда как в пунктирной части кривой это условие нарушается в минимуме с высокой концентрацией. Это означает, что в этой области для описания плавления необходимы более сложные и трудоемкие методы, например численное моделирование.

Таким образом, рост числа магнитных монополей с возрастанием температуры происходит не непрерывно, а с разрывом при некоторой температуре. Этот фазовый переход первого рода проявляется в резком, на несколько порядков, росте концентраций магнитных монополей, и в соответствующем уменьшении времени Дебаевской релаксации.

5.2 Жидкое состояние системы водородных связей

В этом разделе будет рассмотрено разрушение основного состояния обыкновенного льда, то есть явление аналогичное рассмотренному в предыдущем разделе для спинового льда. Новое состояние, с увеличенными на порядки величин концентрациями нарушений правил льда, назовем жидким состоянием системы водородных связей, и обсудим связь этого состояния с реальным расплавленным льдом, то есть с водой. Описание перехода системы водородных связей в квазижидкое состояние является обобщением модели предыдущего раздела на случай существования нарушений двух правил льда, ионных дефектов и дефектов связей. Это делает изложение более общим, а соответствующие формулы более громоздкими. По этой причине, для более легкого понимания и замкнутости изложения, мы частично повторяем некоторые аргументы предыдущего раздела. Материал этой главы опубликован в работе [103].

Снова рассмотрим процесс образования пары дефектов. Для определенности, пусть это будет пара дефектов связей, ионные дефекты рассматриваются аналогично. Разобьем процесс рождения пары несвязанных дефектов связей на два этапа, смотри рисунок 1.5. На первом этапе протон перемещается с одной связи на смежную связь, в результате образуется пара заряженных дефектов связей на минимальном расстоянии b . Пусть этот процесс требует энергии E_{34}^1 . На втором этапе эти заряженные дефекты должны быть удалены друг от друга на достаточно большое расстояние, которое порядка среднего расстояния между дефектами, пропорциональное $\approx n^{-1/3}$. Этот процесс требует энергии E_{34}^2 , оценка которой может быть получена следующим образом. Потенциал заряда q_{34} размером b на расстояниях $r > b$ с учетом Дебаевской экранировки определяется формулой (5.4) с заменами $g \rightarrow q_{34}, a \rightarrow b$ и обратным радиусом Дебаевской экранировки, определяемым выражением:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi}{k_B T} (q_{12}^2 n_{12} + q_{34}^2 n_{34})} \quad (5.11)$$

Здесь n_{12} - концентрация пар ионных дефектов, n_{34} - концентрация пар дефектов связей, $q_{12}, -q_{12}, q_{34}, -q_{34}$ - эффективные заряды H_3O^+, OH^-, D, L - дефектов соответственно. Это аналог формулы (5.5), учитывающий дополнительный тип квазичастиц, которыми являются дефекты связей. Тогда вторая часть энергии образования пары ионных дефектов равна

$$E_{34}^2 = -\int_b^{\infty} q_{34} \frac{d\varphi_{34}}{dr} dr = \frac{q_{34}^2}{b} \frac{1}{1 + \kappa b} \quad (5.12)$$

Полная энергия образования пары дефектов связей $E_{34} = E_{34}^1 + E_{34}^2$. Важно, что вторая часть энергии E_{34}^2 зависит от степени экранировки, и в пределе $\kappa \rightarrow \infty$ эта часть энергии стремится к нулю. Именно это уменьшение энергии рождения пары в конечном итоге приведет к плавлению основного состояния льда. Аналогичные рассуждения приводят к такой же зависимости от концентрации энергии образования пары ионных дефектов.

Появление нарушений правил льда повышает энергию, но также повышает и энтропию. Равновесные концентрации дефектов определяются минимумом свободной энергии $F = E - TS$. Энтропия протонной системы льда, как функция концентраций дефектов, была рассчитана в работе [29]. Используя результаты этой работы и сказанное выше, свободная энергия протонной системы льда на одну молекулу воды может быть записана в следующем виде:

$$f = E_{12}^1 x + 2E_{34}^1 y + \frac{q_{12}^2/a}{1 + \kappa a} x + \frac{2q_{34}^2/b}{1 + \kappa b} y + k_B T \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln \frac{2(1 - 2x)}{3} \right] + 2k_B T [2y \ln 2y + (1 - 2y) \ln (1 - 2y)] \quad (5.13)$$

Здесь $x = n_{12}/N, y = n_{34}/2N$ - относительные концентрации дефектов, N - концентрация молекул воды. Первые два слагаемых в этой формуле есть энергии

образования пар дефектов на первых этапах, то есть энергии пар дефектов, разделенных минимальными расстояниями. Третье и четвертое слагаемые - это энергии, необходимые для осуществления вторых этапов образования дефектов, то есть разделения дефектов на большие расстояния. Минимальные расстояния между ионными дефектами и дефектами связей после первого этапа образования пар, равны $a = r_{oo}$ и $b = \sqrt{2/3}r_{oo}$ соответственно, где r_{oo} длина водородной связи. Коэффициенты 2 у второго, четвертого и шестого слагаемого отражают тот факт, что на каждую молекулы воды приходится две водородные связи. Пятое и шестое слагаемые представляют собой вклад энтропии в свободную энергию. Так как в дальнейшем окажется существенной только область $x \ll 1, y \ll 1$, то при расчете энтропии ионные дефекты и дефекты связей рассматривались независимо, то есть, как и в [29] при расчете полной энтропии системы взаимной энтропией пренебрегалось.

Для сравнения с экспериментальными данными в формуле (5.13) следует учесть также высокочастотную диэлектрическую проницаемость льда, обусловленную поляризацией электронов и ионов, а точнее малыми смещениями ионов, но не конфигурационной перестройкой протонной системы. Эта проницаемость для расстояний много больших межатомных расстояний равна $\varepsilon_{\infty}(r \gg r_{oo}) = 3.2$. Для зарядов, расстояния между которыми много меньше межатомных расстояний, высокочастотная диэлектрическая проницаемость должна быть равно $\varepsilon_{\infty}(r \ll r_{oo}) = 1$. В формулу (5.13) входит энергия взаимодействия между зарядами на промежуточных расстояниях $a, b \approx r_{oo}$, и рассчитать диэлектрическую проницаемость для них в действительности невозможно. По этой причине мы будем рассматривать значения $\varepsilon_{\infty}(a), \varepsilon_{\infty}(b)$ как подгоночные параметры из интервала от 1 до 3.2. Вводя эти подгоночные параметры в формулу (5.13), окончательно для свободной энергии получаем следующее выражение

$$\begin{aligned}
f = & E_{12}^1 x + 2E_{34}^1 y + \\
& \frac{0.62^2 e^2 x / \varepsilon_\infty(a) a}{1 + a \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{k_B T} \left(\frac{0.62^2}{\varepsilon_\infty(a)} x + \frac{2 \cdot 0.38^2}{\varepsilon_\infty(b)} y \right)}} + \frac{2 \cdot 0.38^2 e^2 y / \varepsilon_\infty(b) b}{1 + b \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{k_B T} \left(\frac{0.62^2}{\varepsilon_\infty(a)} x + \frac{2 \cdot 0.38^2}{\varepsilon_\infty(b)} y \right)}} \\
& + k_B T \left[2x \ln x + (1-2x) \ln \frac{2(1-2x)}{3} \right] + 2k_B T [2y \ln 2y + (1-2y) \ln(1-2y)]
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Здесь $\pm 0.62e$ и $\pm 0.38e$ - эффективные заряды дефектов, $N = 3\sqrt{3}/8r_{00}^3$ - число молекул воды в единице объема, $r_{00} = 2.76 \cdot 10^{-8}$ см - длина водородной связи, $a = r_{00}$, $b = \sqrt{2/3} r_{00}$ - минимальные расстояния между дефектами. Четыре неизвестных параметра модели $E_{12}^1, E_{34}^1, \varepsilon_\infty(a), \varepsilon_\infty(b)$ рассматриваются как подгоночные.

Равновесные значения концентраций x, y соответствуют минимуму свободной энергии (5.14). Без учета кулоновского взаимодействия между заряженными дефектами, то есть без третьего и четвертого слагаемых в формуле (5.14), свободная энергия имеет единственный минимум, который соответствует обычным законам Аррениуса вида $n \propto \exp(-E/2kT)$. Учет кулоновского взаимодействия, при определенных значениях параметров и температуры, дает свободную энергию с двумя локальными минимумами, которые будут интерпретироваться нами, как две различные фазы. Одна фаза, отвечающая малым концентрациям дефектов и реализующаяся при температурах ниже точки перехода, соответствует обыкновенному льду, тогда как другая фаза с высокими концентрациями дефектов является промежуточной фазой между льдом и водой. Можно сказать, что в этой фазе система водородных связей находится в жидком состоянии. В отличие от льда в ней в значительной мере разрушен протонный порядок, задаваемый правилами льда, но в отличие от воды еще сохраняется гексагональная кислородная решетка. Эта фаза не реализуется в объеме образца, так как при высокой концентрации дефектов связей становится неустойчивой сама кислородная решетка, происходит ее релаксация, образование вакансий, междоузлий и значительное разрушение. Это разрушение кислородной

подрешетки фактически эквивалентно полному плавлению льда. Тем не менее, имеются экспериментальные и теоретические причины полагать, что свойства этой фазы проявляются в свойствах воды при температурах, непосредственно близких к температуре плавления [88,89,90].

Последнее утверждение позволяет использовать экспериментальные результаты для льда и воды из работы [90] для выбора подгоночных параметров $E_{12}^1, E_{34}^1, \varepsilon_\infty(a), \varepsilon_\infty(b)$. Положим эти подгоночные параметры равными $E_x^1 = 0.64 \text{ эВ}$, $E_y^1 = 0.05 \text{ эВ}$, $\varepsilon_\infty(a) = 2.6527$, $\varepsilon_\infty(b) \approx 1.4548$. Тогда численные расчеты показывают, что при таком выборе параметров энергии активации дефектов в низкотемпературной фазе (минимум с низкими концентрациями дефектов) будут равны 1.40 эВ, 0.68 эВ, тогда как в высокотемпературной фазе (минимум с высокими концентрациями) эти энергии будут равны 0.74 эВ, 0.14 эВ. Это полностью соответствует наиболее надежным энергиям активации во льду и в воде [90]. Интересно также отметить, что $\varepsilon_\infty(a) > \varepsilon_\infty(b)$, как и должно быть, так как $a > b$. Отметим также, что точность в 4 знака после запятой в параметрах $\varepsilon_\infty(a), \varepsilon_\infty(b)$ не необходима для согласия в энергиях активации. Такая высокая точность была обусловлена совсем другими соображениями. При численных расчетах было замечено, что вариация двух последних знаков в диэлектрической проницаемости почти не влияет на согласие с экспериментальными данными по энергиям активации. Но она заметно влияет на температуру перехода из низкотемпературной фазы, интерпретируемой как лед, в высокотемпературную фазу, интерпретируемую как фазу, близкую к воде. Указанные 4 знака после запятой были выбраны так, чтобы температура перехода была точно равна температуре плавления льда $T_m = 273 \text{ К}$. Так как 1 К соответствует примерно 10^{-4} эВ , то соответственно требуется 4 знака после запятой в значениях диэлектрической проницаемости для точного совпадения температуры перехода с температурой плавления льда.

Обсудим полученные численные результаты более детально. Прежде всего, заметим, что энергии активации ионных дефектов равны 1.40 эВ, 0.74 эВ для льда и воды, что заметно больше, чем соответствующие энергии активации для

дефектов связей 0.68эВ и 0.14эВ . Это различие энергий активации приводит к условию $x \ll y$, как во льду, так и в воде, причем различие концентраций около 6 порядков. Поэтому, очень хорошее приближение можно получить, просто положив $x = 0$ в формулах для свободной энергии.

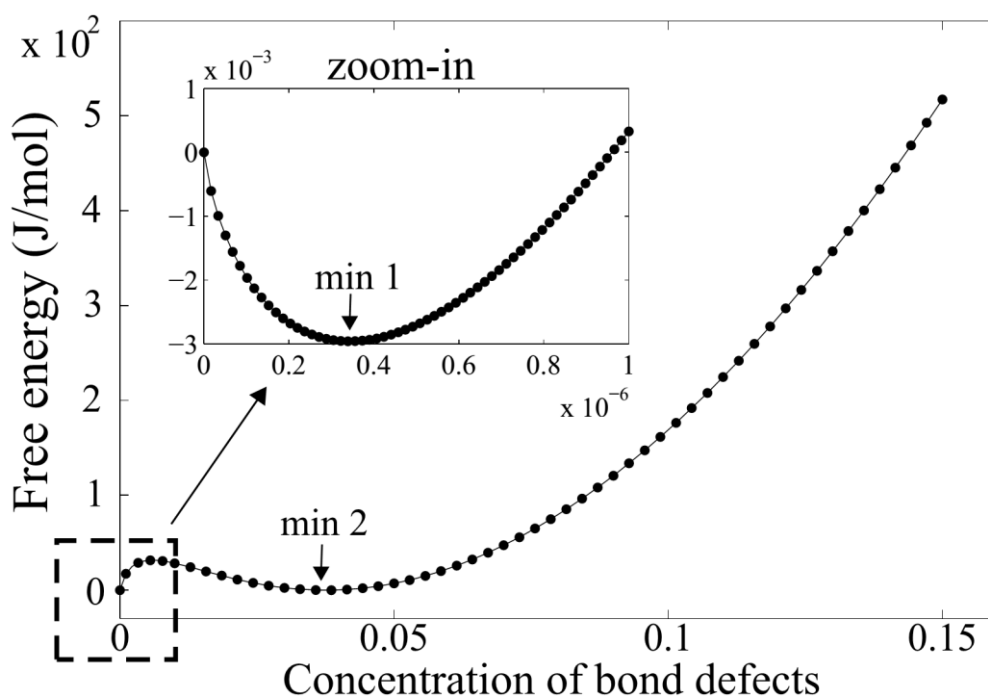


Рис.5.4: Свободная энергия протонной подсистемы льда на одну молекулу, как функция относительной концентрации дефектов связей, при температуре фазового перехода первого рода $T_m=273\text{К}$.

На рисунке 5.4 изображена зависимость свободной энергии как функция переменной y , при температуре плавления $T_m=273\text{К}$. Эта зависимость действительно имеет два равных минимума, как и должно быть в точке фазового перехода первого рода. Левый минимум (при низких концентрациях) имеет совершенно другой масштаб как по оси абсцисс, так и по оси ординат. Различие в масштабах настолько велико (примерно 6 порядков), что эти минимумы невозможно изобразить на едином графике. По этой причине левый минимум изображен детально на вставке (на вставке видна и разница в масштабах).

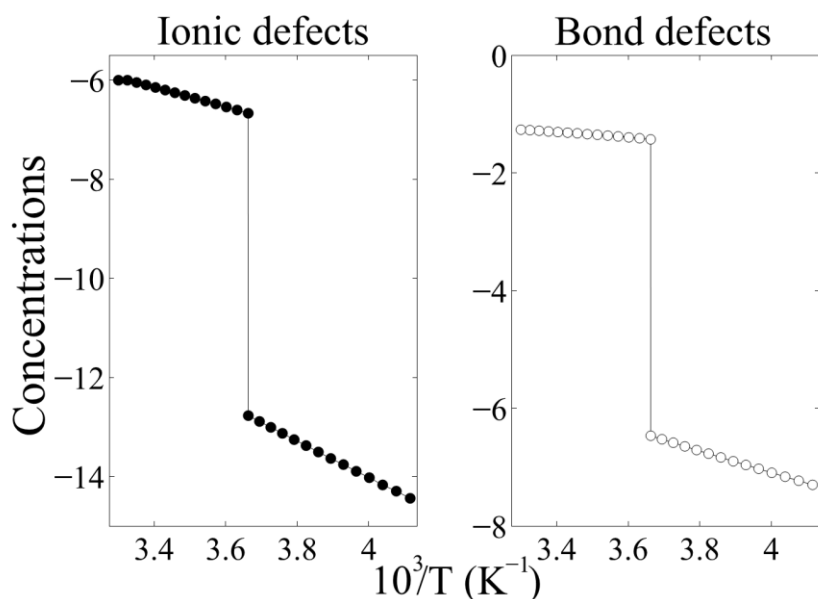


Рис.5.5: Логарифмы относительных концентраций ионных дефектов и дефектов связей как функции обратной температуры.

На рисунке 5.5. изображены логарифмы относительных концентраций дефектов от обратной температуры. Из этих графиков видно, что эти зависимости близки к законам Аррениуса как ниже, так и выше точки перехода. В точке фазового перехода концентрации дефектов меняются скачком примерно на 6 порядков. Это изменение должно приводить при плавлении к уменьшению Дебаевского времени примерно в 10^6 раз, что и позволяет интерпретировать высокотемпературную фазу как жидкую. Из этих же графиков можно увидеть, что имеется некоторое отклонение от законов Аррениуса особенно в высокотемпературной фазе (соответствующие участки отличаются от идеальных прямых).

На рисунке 5.6 изображена зависимость энтропии системы (частная производная свободной энергии по температуре) от температуры. Как и должно быть, эта величина имеет разрыв в точке фазового перехода первого рода. По скачку энтропии можно определить скрытую теплоту перехода, она оказывается равной примерно 20% от теплоты плавления льда.

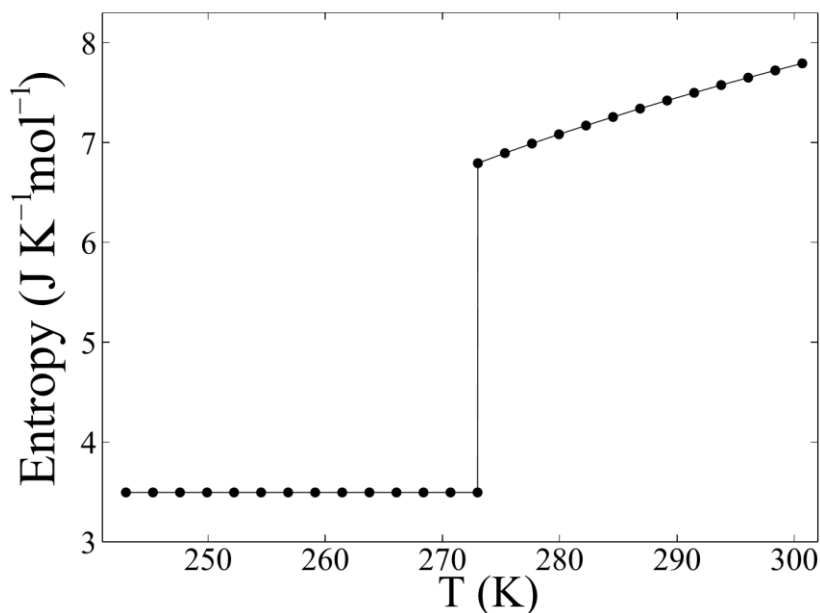


Рис.5.6: Энтропия как функция температуры. Скачок энтропии соответствует скрытой теплоте перехода, равной примерно 20% от полной теплоты плавления льда.

Из этого можно сделать два вывода. Во-первых, это значение не является пренебрежимо малым по сравнению с теплотой плавления льда. В противном случае, можно было бы утверждать, что рассматриваемый переход не имеет никакого отношения к реальному плавлению льда. Во-вторых, так как скрытая теплота перехода все-таки заметно меньше теплоты плавления льда, надо сделать вывод: процесс увеличения концентраций дефектов не исчерпывает всех изменений при реальном плавлении льда. Например, надо учесть увеличение энтропии, вызванное разрушением кислородной решетки.

Для оценки этого изменения можно использовать двухкомпонентную модель аморфного льда, предложенную в работе [104]. Согласно этой модели, при разрушении водородных связей образуются две компоненты: кластеры низкой плотности, которые соответствуют обычному льду, и кластеры высокой плотности, которые соответствуют областям с разрушенной кислородной решеткой. При этом изменение энтропии благодаря разрушению кислородной решетки при переходе от льда низкой плотности ко льду высокой плотности дает в скрытую теплоту перехода вклад примерно 30% от теплоты плавления льда.

Тогда полный вклад протонной и кислородной подрешеток в теплоту плавления оказывается около 50%. Оставшееся различие может быть отнесено на счет колебательных степеней свободы, не учитываемых в нашем подходе.

Обсудим подробнее вопрос о реализуемости промежуточной фазы, то есть фазы с высокой концентрацией дефектов и с сохранившейся кислородной подрешеткой. Эксперимент показывает, что в объеме образца такая фаза не реализуется: рост концентраций дефектов связей всегда приводит к значительному разрушению порядка в кислородной подрешетке, то есть к реальному плавлению льда. Ситуация может измениться, если имеется физическая причина, стабилизирующая кислородную подрешетку. Например, для приповерхностного слоя льда условие сшивки поверхностной структуры кислородной подрешетки с объемной структурой может рассматриваться, как такая стабилизирующая причина. Действительно, представим себе, что численные значения параметров, определяющие температуру перехода вблизи поверхности, таковы, что переход там реализуется при температурах ниже температуры плавления льда. Тогда в приповерхностном слое льда локальная концентрация дефектов будет на 6-7 порядков выше. В то же время условие сшивки с объемом образца будет служить причиной стабилизации кислородной подрешетки. Даже, если внешняя граница образца будет полностью расплавлена, вблизи границы с объемом кислородная решетка должна сохранить свою структуру. В результате эта часть приповерхностного слоя может иметь удельную электрическую проводимость на постоянном токе, на порядки превышающую проводимость льда, то есть обладать свойствами квазижидкого слоя льда [38]. Подобное предположение приводит к двухфазной модели квазижидкого приповерхностного слоя льда, и в некотором смысле объединяет модели Фарадея [33] и Томсона [34].

5.3 Механизм плавления льда

Как было отмечено выше, жидкое состояние системы водородных связей льда с сохраненной кислородной подрешеткой не наблюдается экспериментально. Для объяснения этого факта можно предположить, что гексагональная кислородная решетка льда при увеличенных в 10^6 раз концентрациях дефектов связей становится неустойчивой, что приводит к ее разрушению, то есть полному плавлению льда. При такой интерпретации мы приходим к выводу, что лед с жидкой системой водородных связей, но с еще сохранившейся гексагональной кислородной решеткой является промежуточной фазой между реальным льдом и водой. Важный и интересный вопрос заключается в поиске условий, при которых такая промежуточная фаза реально существует. Но в данном разделе мы обсудим значение этой фазы для построения модели плавления льда, а также сделаем некоторые предположения о структуре воды при температурах, близких к температуре плавления. Для построения адекватной теории плавления льда надо прежде всего иметь всю информацию об экспериментальных свойствах и теоретических моделях обеих фаз. Экспериментальные результаты и теоретические модели обыкновенного льда довольно полно обсуждались в предыдущих главах, тогда как соответствующие вопросы относительно воды не обсуждались совсем. По этой причине мы приведем некоторые сведения о свойствах и теориях структуры воды.

Работ, посвященных экспериментальному изучению физических свойств воды еще больше, чем соответствующих работ для льда. Однако, микроскопическая теория физических свойств воды, аналогичная теории для льда, в настоящее время отсутствует. Вместо этого в большинстве работ по исследованию воды обсуждаются гипотетические структурные модели воды и парная функции распределения $g_{oo}(r)$, которая может быть извлечена из экспериментов по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей, а также возможное объяснение различных термодинамических свойств. Электрические

свойства воды изучаются только в рамках классической диффузии заряженных ионов, а детальная теория, аналогичная теории Жаккара, отсутствует.

Все структурные модели воды можно разбить на две широкие категории. Первая категория объединяет двухкомпонентные модели и берет начало от работы Рентгена [105], в которой вода рассматривалась как смесь компоненты подобной льду и более плотной компоненты, подобной “нормальной жидкости”. В последующие годы предположения Рентгена были значительно усовершенствованы в работах [106,107,108]. К этой же категории следует отнести междузельную модель Самойлова [109] и клатратную модель Полинга [110]. Вторая категория объединяет континуальные модели и берет начало с работы Бернала и Фаулера [1]. В этой работе Бернал и Фаулер предположили, что в воде существует решетка водородных связей, близкая решетке в обыкновенном льде. Единственное отличие от льда состоит в том, что решетка водородных связей в воде является комбинацией двух типов решеток: менее плотной tridimite-like и более плотной и более плотной quartz-like решеток. То есть модель Бернала-Фаулера также содержала элемент двухкомпонентных моделей. Модель Бернала-Фаулера была усовершенствована в работах [111,112,113,114]. К этой же категории следует отнести перколяционную модель Стенли и Тейксейра [115]. Важно отметить, что все перечисленные модели в той или иной степени предполагают частичное сохранение гексагональной решетки льда в жидкой воде в окрестности температуры плавления.

Важный экспериментальный результат был получен в работе [88], в которой были измерены проводимости и диэлектрические проницаемости воды и льда при температуре плавления 273К и в широком диапазоне частот. Было показано, что зависимости этих величин от частоты качественно подобны, а главное отличие состоит в значении времени Дебаевской релаксации и высокочастотной проводимости, которые для воды на 6-7 порядков выше. Это подобие позволяет предположить, что механизм проводимости во льду и в воде один и тот же, а различие между ними только количественное. Это предположение было обосновано экспериментально [90] и теоретически [89]. На микроскопическом

уровне гипотеза о подобии механизма электрического транспорта требует до некоторой степени подобия в кристаллической структуре воды и льда. Последнее не является удивительным в свете описанных выше теорий структуры воды: все они предполагают значительное сохранение в воде тетраэдрической структуры льда, по крайней мере, при температурах близких к температуре плавления.

Чем же тогда отличается лед и вода? Описанный в предыдущем разделе фазовый переход в состояние с повышенной концентрацией дефектов связей дает возможность объяснить это различие. Мы предлагаем модель плавления льда, согласно которой лед – это низкотемпературная фаза рассмотренного выше перехода, а вода близка к высокотемпературной фазе. При этом близость следует понимать в следующем смысле. Строго говоря, высокотемпературная фаза - это структура с высокой концентрацией дефектов связей, но с полностью сохраненной кислородной подрешеткой. Как указывалось выше, такая структура неустойчива и в обычных условиях разрушается. Это разрушение должно быть таковым, чтобы объяснить физические свойства воды, например, почему вода жидкая или форму парной корреляционной функции $g_{oo}(r)$. Но с другой стороны это разрушение должно быть достаточно незначительным, чтобы сохранить подобие электрических свойств воды и льда, сохранить все экспериментальные указания на гексагональную структуру воды. Можно сказать, что кислородная решетка льда после возрастания концентрации дефектов связей на 6-7 порядков испытывает только такую релаксацию, которая удовлетворяет перечисленным ограничениям.

Обсудим возможные механизмы релаксации кислородной подрешетки. Прежде всего заметим, что D -дефект в простейшей модели представляет собой два протона, расстояние между которыми около 0.076нм. Без учета перераспределения зарядов электронов и других ионов такая структура двух протонов имеет энергию около 19эВ. Ясно, что структура с такой высокой энергией нереализуема во льду. Для уменьшения энергии D -дефекта необходимо перераспределение заряда. Очень вероятным механизмом такой релаксации

является механизмы образования комплексов из дефектов связей и кислородных междоузлий, изображенных на рисунке 5.7 [116].

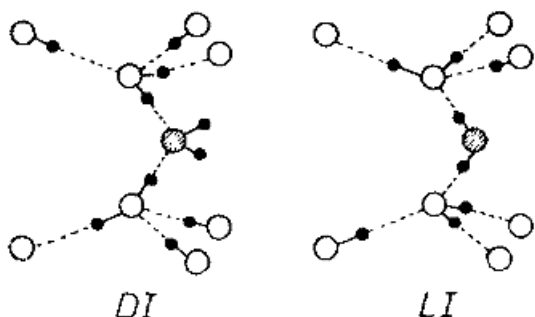


Рис.5.7: Возможные механизмы релаксации кислородной подрешетки при разрушении водородных связей: комплексы дефектов связей и междоузлий.

Причем наиболее вероятным является механизм образования комплекса D -дефекта и кислородного междоузлия из-за отмеченной выше большой энергии D -дефекта без релаксации кислородной решетки. Соответствующая энергия для L -дефекта намного меньше, тогда и релаксация кислородной подрешетки может быть менее существенной. Этот механизм приводит сразу к важным физическим следствиям. Во-первых, к уменьшению подвижности D -дефектов, так как очевидно, что комплекс менее подвижен, чем отдельный D -дефект. Это следствие согласуется с очень низкой подвижностью D -дефекта по сравнению с подвижностями других протонных дефектов. Во-вторых, диффузия D -дефектов оказывается связанной с диффузией кислородных междоузлий, то есть с самодиффузией молекул воды. Это приводит к связи между энергиями активации самодиффузии и энергии образования D -дефектов, которая также наблюдается экспериментально [30]. В-третьих, возрастание на 6-7 порядков концентрации дефектов связей, то есть примерно до 5-7%, будет приводить к такому же возрастанию концентрации кислородных междоузлий. Последнее будет приводить к заметному изменению парной корреляционной функции $g_{oo}(r)$, возможно, таким образом можно будет объяснить модификацию парной корреляционной функции при плавлении. В-четвертых, изменение концентрации дефектов связей и междоузлий при переходе на 6-7 порядков физически означает такой же рост коэффициентов самодиффузии, что открывает возможность для

объяснения жидкого характера воды. Также отметим, что рост концентраций дефектов связей на 6-7 порядков приводит к такому же росту подвижности дислокаций во льду [30,32]. Наконец, возрастание до 5-7 процентов *D*-дефектов и такого возрастания концентрации междоузлий объясняет рост плотности воды при плавлении.

Наличие *L*- дефектов облегчает отрыв смежных молекул воды из узлов решетки, что вероятно приводит к росту кислородных вакансий. Это также делает кислородную решетку более подвижной и менее прочной. В целом дефекты связей по своему смыслу являются разрушенными водородными связями. Однако, даже при температурах чуть выше температуры фазового перехода их концентрация не превышает примерно 7%, что означает примерно такую же концентрацию кислородных междоузлий и вакансий. Последнее означает, что тетраэдрическая структура льда в значительной степени сохраняется и в воде. А с другой стороны такого количества дефектов может быть достаточно для объяснения жидкого характера высокотемпературной фазы. Напомним, что именно такое количество вакансий достаточно для объяснения плавления в теории плавления Френкеля [117]. Детальная разработка данного механизма плавления продолжается нами в настоящее время.

Заключение

В заключение перечислим новые результаты полученные в данной диссертации, обсудим их соотношение с ранее имеющимися результатами и перечислим возможные направления дальнейших исследований.

Во-первых, в рамках модели магнитных монополей вычислена динамическая магнитная проницаемость спинового льда как функция частоты и волнового вектора. С помощью этого результата показана невозможность создания постоянного магнитного поля, невозможность экранирования магнитного поля магнитными монополями в спиновом льде. Анализом результатов показано, что модель магнитных монополей является только удобным языком для описания релаксационных и динамических процессов в спиновом льде, она вовсе не утверждает существования реального магнитного заряда.

Во-вторых, получены выражения для динамических корреляционных функций спинового льда. Показано, что они переходят в полученные ранее другими авторами равновесные корреляционные функции дипольного вида только при определенном порядке предельных переходов: сначала $T \rightarrow 0$, затем $t \rightarrow \infty$. При другом порядке предельных переходов дипольные корреляции в спиновом льде отсутствуют. Полученные выражения для динамических корреляционных функций справедливы как при нулевой, так и при конечной температуре.

В-третьих, получены выражения для обобщенной диэлектрической проницаемости (обобщенной электрической проводимости) обыкновенного льда как функции частоты и волнового вектора. При $\omega \neq 0, \vec{q} = 0$ полученные выражения переходят в формулы для обобщенной диэлектрической проницаемости полученные ранее в работе [25], описывающие отклик на однородное приложенное поле. Показано, что в обыкновенном льде возможен постоянный электрический ток. При $\omega = 0, \vec{q} \neq 0$ обобщенная диэлектрическая проницаемость описывает отклик на постоянное неоднородное поле, в частности

описывает экранировку приложенного поля. Показана возможность полной экранировки электрического поля в обыкновенном льде. В общем случае $\omega \neq 0, \vec{q} \neq 0$ полученные результаты для обобщенной проницаемости могут быть использованы для исследования распространения электромагнитных волн во льду и возможно в воде.

В-четвертых, получены выражения для динамических корреляционных функций поляризации справедливых как при нулевых, так и при конечных температурах. Показано, что при предельном переходе, сначала $T \rightarrow 0$, затем $t \rightarrow \infty$ динамические корреляционные функции имеют дипольную форму, совпадающую с формой равновесной корреляционной функции намагниченности в спиновом льде.

В-пятых, методами численного моделирования показано, что в двумерном, квадратном спиновом льде правила льда приводят к более сильным корреляциям, чем в трехмерном спиновом льде. В двумерном случае модель свободных магнитных монополей не работает, и дипольные корреляции отсутствуют. Корреляции в двумерном случае приводят к неэкстенсивной условной энтропии (энтропии при фиксированной намагниченности) и к негауссовой функции распределения намагниченности. Нарушение центральной предельной теоремы в этом случае объяснено более существенной ролью корреляций между спинами.

В-шестых, показано, что в физических системах с правилами льда возможны фазовые переходы первого рода, проявляющиеся в резком росте нарушений правил льда. Для спинового льда получена вазовая диаграмма: зависимость типа состояния от температуры и параметра, характеризующего нарушение правила льда. Для обыкновенного льда аналогичный переход использован для описания нового механизма плавления.

В-седьмых, детально обсуждено сходство и различие таких систем с правилами льда как спиновый лед, искусственный спиновый лед и обыкновенный лед. Предложено обобщение стандартной модели спинового льда для более

полной имитации обыкновенного льда: модель спинового льда с двумя типами магнитных монополей.

Теперь обсудим ряд направлений, которые кажутся очень перспективными. Во-первых, все изученные модели были классическими, их квантовые обобщения представляют существенный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Во-вторых, в изученных системах рассматривались псевдо-спины в спиновом льде и протоны в обыкновенном льде, но совершенно не рассматривалась электронная подсистема. Ее свойства в системах с правилами льда представляются перспективным направлением исследования. Каковы особенности электронного спектра во льду и в воде, каково взаимодействие спинового упорядочения и электронного спектра в спиновом льде? Исследование этих вопросов может привести к новым необычным результатам. В-третьих, кажется очень перспективным направлением исследования структур искусственного спинового льда, в которых наряду с магнитным упорядочением возможно протекание электрического тока по сетке магнитных проводящих островков. В-четвертых, кажется важным продолжение исследования механизма плавления обыкновенного льда, основанное на росте концентраций дефектов связей. При успешном завершении это направление может привести к детальной микроскопической теории свойств воды. Также возможно использование полученных в главе 5 результатов для построения полной теории квазижидкого поверхностного слоя льда. Наконец в-пятых, представляется важным пополнение класса систем с правилами льда, прежде всего за счет других модификаций льда. Для этого необходимо изучить связь правил льда, регулирующих распределение протонов, со структурой кислородных подрешеток этих модификаций.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.И. Божко, А.М. Ионову, А.В. Ключеву, И.А. Рыжкину, В.В. Сеницыну за многочисленные обсуждения и помощь в работе. Особую благодарность автор выражает научному руководителю С.Н. Молоткову за постоянную поддержку и руководство работой.

Литература

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. Nisoli, C. Artificial spin ice: Designing and imaging magnetic frustration / C. Nisoli, R. Moessner, and P. Schiffer // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. – Vol. 85. – No. 45. – pp. 1473-1490.

9. Balents, L. Spin liquids in frustrated magnets / L. Balents // *Nature* – 2010. – Vol. 464. – No. 3. – pp. 199-208.
10. Dennison, D.M. The Crystal Structure of Ice / D.M. Dennison // *Phys. Rev.* – 1921. – Vol. 17. – No. 1. – pp. 20-22.
11. Bragg, W.H. The Crystal Structure of Ice / W.H. Bragg // *Proc. Phys. Soc.* – 1922. – Vol. 34. – No. 1. – pp. 98-103.
13. Konig, H. Eine kubische Eismodifikation / H. Konig // *Zeitschrift für Kristallographie* – 1943. – Vol. 105. – No. 4. – pp. 279-286.
14. Giauque, W.F. The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273K / W.F. Giauque, and J.W. Stout // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – Vol. 58. – No. 7. – pp. 1144-1150.
15. Nagle, J.F. Lattice statistics of hydrogen bonded crystal. I. The residual entropy of ice / J.F. Nagle // *J. Math. Phys.* – 1966. – Vol. 7. – No. 8. – pp. 1484-1491.
16. Haida, O. Calorimetric study of the glassy state X. Enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice / O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and H. Seki // *J. Chem. Thermodynamics* – 1974. – Vol. 6. – No. 3. – pp. 815-825.
17. Wollan, E.O. Neutron Diffraction Study of the Structure of Ice / E.O. Wollan, W.L. Davidson, and C.G. Schull // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 75. – No. 5. pp. 1348-1352.
18. Ryzhkin, I.A. Frustration model of proton disorder in ice / I.A. Ryzhkin // *Solid State Commun.* – 1984. – Vol. 52. – No. 1. – pp. 49-52.
19. Nagle, J.F. Theory of the dielectric constant of ice / J.F. Nagle // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 43. – No. 3. – pp. 317-328.
20. Bjerrum, N. Structure and properties of ice / N. Bjerrum // *Kongelige Vidensk. Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser* – 1951. – Vol. 27. – No. 1. – pp. 1-56.

21. Granicher, H. Dielectric Relaxation and the Electrical Conductivity of Ice Crystals / H. Granicher, C. Jaccard, P. Scherrer, and A. Steinemann // Discussion of the Faraday Society – 1957. – Vol. 23. – No. 1. – pp. 50-62.
22. Nagle, J.F. Proton Transfer in Condensed Matter / J.F. Nagle // Proton Transfer in Hydrogen Bounded Systems, NATO Advanced Science Institutes, Series B. – Ed. T. Bountis. – Plenum Press. – New York. – 1992. – Vol. 291. – pp.17-28.
23. Petrenko, V.F. Physics of Ice / V.F. Petrenko, and R.W. Whitworth. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – p. 77.
24. Jaccard, C. Etude theorique et experimentale des proprietes de la glace / C. Jaccard // Helvetica Physica Acta – 1959. – Vol.23. – No. 1. – pp. 89-128.
25. Jaccard, C. Thermodynamics of irreversible processes applied to ice / C. Jaccard // Physik der Kondensierten Materie – 1964. –Vol. 3. – No. 1. – pp. 99-118.
26. Petrenko, V.F. Non-Joule Heating of Ice in Electric Field / V.F. Petrenko, and I.A. Ryzhkin // J. Phys. Chem. A – 2011. – Vol. 115. – No. 23. – pp. 6202-6207.
27. Ryzhkin, I.A. The configuration entropy in the Jaccard theory of the electrical properties of ice / I.A. Ryzhkin, and R.W. Whitworth // J. Phys.: Condensed Matter – 1997. – Vol. 9. – No. 2. – pp. 395-402.
28. Hubmann, M. Polarization Processes in the Ice Lattice / M. Hubmann // Z. Physik B – 1979. – Vol. 32. – No. 2. – pp. 127-139.
29. Petrenko, V.F. Surface States of Charge Carriers and Electrical Properties of the Surface Layer of Ice / V.F. Petrenko, and I.A. Ryzhkin // J. Phys. Chem. – 1997. –Vol. 101. – No. 32. – pp. 6285-6289.
30. Onsager, L. Diffusion and Relaxation Phenomena in Ice / L. Onsager, and L.K. Runnels // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50. – No. 3. – pp. 1089-1103.

31. Петренко, В.Ф. Теория неупругой релаксации льда / В.Ф. Петренко, И.А. Рыжкин // ФТТ – 1984. – Т. 26. – Вып. 9. – с. 2681-2688.
32. Whitworth, R.W. The velocity of dislocations in ice – a theory based on proton disorder / R.W. Whitworth, J.G. Paren, and J.W. Glen // Philos. Mag. – 1976. – Vol. 33. – No. 3. – pp. 409-426.
33. Faraday, M. On regelation, and on the conservation of force / M. Faraday // Philos. Mag. – 1859. – Vol. 17. – No. 113. – pp. 162-169.
34. Thomson, J. Note on Professor Faraday's Recent Experiments on Regelation / J. Thomson // Proc. R. Soc. Lond. – 1860. – Vol. 11. – No. 1. – pp. 198-204.
35. Maeno, N. The electrical properties of ice surfaces / M. Maeno, and H. Nishimura // J. Glaciol. – 1978. – Vol. 21. – No. 85. – pp. 193-205.
36. Квливидзе, В.И. О существовании квазижидких пленок на поверхности льда / В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев, Л.А. Ушакова // Докл. Академии Наук СССР – 1970. – Т. 91. – Вып. 5. – с. 1088-1090.
37. Nye, J.F. Theory of regelation / J.F. Nye // Philos. Mag. – 1967. – Vol. 16. – No. 144. – pp.1249-1266.
38. Fletcher, N.H. Surface structure of water and ice / N.H. Fletcher // Philos. Mag. – 1968. – Vol. 18. – No. 156. – pp. 1287-1300.
39. Ryzhkin, I.A. Violation of ice rules near the surface: A theory for the quasiliquid layer / I.A. Ryzhkin, and V.F. Petrenko // Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 65. – No. 1. – pp. 012205(1)-012205(4).
40. Рыжкин, И.А. Теория квазижидкого слоя льда, основанная на объемном фазовом переходе первого рода / И.А. Рыжкин, В.Ф. Петренко // ЖЭТФ – 2009. – Т. 135. – Вып. 1. – с. 77-81.

41. Рыжкин, И.А. Симметричная фаза и коллективные возбуждения в протонной подсистеме льда / И.А. Рыжкин // ЖЭТФ – 1999. – Т. 115. – Вып. 6. – с. 2207-2213.
42. Castro Neto, A.H. Ice: a strongly correlated proton system / A.H. Castro Neto, P. Pujol, and E. Fradkin // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 74. – No. 2. – pp. 024302(1)-024302(12).
43. Benton, O. Classical and Quantum Theories of Proton Disorder in Hexagonal Water Ice / O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 93. – No. 12. – pp. 125143(1)-125143(34).
44. Drechsel-Grau, C. Quantum Simulation of Collective Proton Tunneling in Hexagonal Ice / C. Drechsel-Grau, and D. Marx // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112. – No. 14. – pp. 148302(1)-148302(5).
45. Meng, X. Direct visualization of concerted proton tunneling in a water nanocluster / X. Meng, J. Guo, J. Peng, J. Chen, Z. Wang, J.R. Shi, X.Z. Li, E.G. Wang, and Y. Jiang // Nature Physics – 2015. – Vol. 11. – No. 3. – pp. 235–239.
46. Koga, K. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes / K. Koga, G.T. Gao, H. Tanaka, and X.C. Zeng // Nature – 2001. – Vol. 412. – No. 6849. – pp. 802-805.
47. Zhao, H.X. Transition from one-dimensional water to ferroelectric ice within a supramolecular architecture / H.X. Zhao, X.J. Kong, H. Li, Y.C. Jin, L.S. Long, X.C. Zeng, R.B. Huang, L.S. Zheng // PNAS – 2010. – Vol. 108. – No. 9. – pp. 3481-486.
48. Ryzhkin, I.A. Superionic transition in Ice / I.A. Ryzhkin // Solid State Commun. – 1985. – Vol. 56. – No. 1. – pp. 57-56.
49. Cavazzoni, C. Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions / C. Cavazzoni, G.L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, M. Parrinello // Science – 1999. – Vol. 283. – No. 5398. – pp. 44-46.

50. Bohr, N. *Studier over Metallernes Elektrontheon*. Kopenhavns Universitet 1911 / N. Bohr // Rosenfeld L., Nielsen J.R. *Niels Bohr Collected Works. Early Works (1905-1911)*. – Elsevier, 1972. – Vol. 1. – pp. 165-393.
51. van Leeuwen, H. J. *Problemes de la theorie electronique du magnetisme* / H.J. van Leeuwen // *J. Phys. Radium*. – 1921. – Vol. 2. – No. 12. – pp. 361–377.
52. Loth, S. *Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets* / S. Loth, S. Baumann, C.P. Lutz, D.M. Eigler, and A.J. Heinrich // *Science* – 2012. – Vol. 335. – No. 6065. – pp. 196-199.
53. Wannier, G.H. *Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net* / G.H. Wannier // *Phys. Rev.* – 1950. – Vol. 79. – No. 2. – pp. 357-364.
54. Toulouse, G. *Theory of the frustration effect in spin glasses* / G. Toulouse // *Commun. Phys.* – 1977. – Vol. 2. – No. 1. – pp. 115-119.
55. Villain, J. *Spin glass with non-random interaction* / J. Villain // *J. Phys. C* – 1977. – Vol. 10. – No. 10. – pp. 1717-1734.
56. Anderson, P.W. *Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites* / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1956. – V. 102. – No. 4. – pp. 1008-1013.
57. den Hertog, B.C. *Dipolar Interactions and Origin of Spin Ice in Ising Pyrochlore Magnets* / B.C. den Hertog, and M.J.P. Gingras // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 84. – No 15. – pp. 3430-3433.
58. Gingras, M.J.P. *Origin of spin-ice behavior in Ising pyrochlore magnets with long-rang dipole interaction: an insight from mean-field theory* / M.J.P. Gingras, and B.C. den Hertog // *Can. J. Phys.* – 2001. – Vol. 79. – No. 11. – pp. 1339-1351.

59. Isakov, S.V. Why Spin Ice Obeys the Ice Rules / S.V. Isakov, R. Moessner, and S.L. Sondhi // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – No. 21. – pp. 217201(1)-217201(4).
60. Ramirez, A.P. Zero point entropy in ‘spin ice’ / A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, and B.S. Shastry // *Nature* – 1999. – Vol. 399. – No. 6734. – pp. 333-335.
61. Bramwell, S.T. Measurement of the charge and current of magnetic monopoles in spin ice / S.T. Bramwell, S.R. Giblin, S. Calder, R. Aldus, D. Prabhakaran, and T. Fennell // *Nature* – 2009. – Vol. 461. – No. 7266. – pp. 956-959.
62. Kadowaki, H. Observation of magnetic monopoles in spin / H. Kadowaki, N. Doi, Y. Aoki, Y. Tabata, T.J. Sato, J.W. Lynn, K. Matsuhira, and Z. Hiroi // *J. Phys. Soc. Jap.* – 2009. – Vol.78. – No. 10. – pp. 103706(1)-103706(4).
63. Morris, D.J.P. Dirac Strings and Magnetic Monopoles in the Spin Ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / D. J. P. Morris, D.A. Tennant, S.A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K.C. Rule, J.U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, and R.S. Perry // *Science* – 2009. – Vol. 326. –No. 5951. – pp. 411-415.
64. Fennell, T. Magnetic Coulomb phase in the spin ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / T. Fennell, P.P. Deen, A.R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R.J. Aldus, D.F. McMorrow, S.T. Bramwell // *Science* – 2009. – Vol. 326. – No. 5951. – pp. 415-417.
65. Giblin, S.R. Creation and measurement of long-lived magnetic monopole currents in spin ice / S.R. Giblin, S.T. Bramwell, P.C.W. Holdsworth, D. Prabhakaran, I. Terry // *Nature Physics* – 2011. – Vol. 7. – No. 3. – pp. 252-258.
66. Quilliam, J.A. Dynamics of the magnetic susceptibility deep in the Coulomb phase of dipolar spin ice material $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / J.A. Quilliam, L.R. Yaraskavitch, H.A. Dabkowska, B.D. Gaulin, and J.B. Kycia // *Phys. Rev. B* – 2011. –Vol.83. – No. 9. – pp. 094424(1)-094424(10).

67. Gingras, M.J.P. Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets / M.J.P. Gingras, and P.A. McClarty // Report on Progress in Physics – 2014. – Vol.77. – No. 5. – pp. 056501(1)-056501(29).
68. Gardner, J.S. Magnetic pyrochlore oxides / J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, and J.E. Greedan // Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – No. 1. – pp. 53-108.
69. Orendac, M. Magnetocaloric study of spin relaxation in dipolar spin ice Dy₂Ti₂O₇ / M. Orendac, J. Hanko, E. Cizmar, A. Orendacova, M. Shirai, and S.T. Bramwell // Phys. Rev. B – 2007. – Vol.75. – No. 10. – pp. 104425(1)-104425(6).
70. Рыжкин, И.А. О теории магнитокалорического эффекта в кооперативных парамагнетиках / И.А. Рыжкин //ЖЭТФ – 2009. – Т.135. – Вып. 4. – с.688-691.
71. Krey, C. First Order Metamagnetic Transition in Ho₂Ti₂O₇ Observed by Vibrating Coil Magnetometry at Milli-Kelvin Temperatures / C. Krey, S. Legl, S.R. Dunsiger, M. Meven, J.S. Gardner, J.M. Roper, and C. Pfeiderer // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108. – No. 25. – pp. 257204(1)-257204(5).
72. Glauber, R.J. Time Dependent Statistics of the Ising Model / R.J. Glauber // J. Math. Phys. – 1963. – Vol. 4. – No. 2. – pp. 294-307.
73. Tanaka, M. Magnetic interactions in a ferromagnetic honeycomb nanoscale network / M. Tanaka, E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, and Y. Iye // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 73. – No. 5. – pp. 052411(1)-052411(4).
74. Mengotti, E. Building blocks of an artificial kagome spin ice: Photoemission electron microscopy of arrays of ferromagnetic islands / E. Mengotti, L.J. Heyderman, A.F. Rodríguez, A. Bisig, L. Le Guyader, F. Nolting, and H.B. Braun // Phys. Rev. B – 2008. – Vol. 78. – No. 14. – pp. 144402(1)-144402(7).
75. Hugli, R.V. Emergent magnetic monopoles, disorder, and avalanches in artificial kagome spin ice / R.V. Hugli, G. Duff, B. O’Conchuir, E. Mengotti, L.J. Heyderman,

A.F. Rodríguez, F. Nolting, and H.B. Braun // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – No. 7. – pp. 07E103(1)-07E103(5).

76. Ke, X. Tuning magnetic frustration of nanomagnets in triangular-lattice geometry / X. Ke, J. Li, S. Zhang, C. Nisoli, V. H. Crespi, and P. Schiffer // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – No. 25. – pp. 252504(1)-252504(4).

77. Metropolis, N. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, N.M. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – No. 6. – pp. 1087-1095.

78. Barkema, G.T. Monte Carlo simulation of ice models / G.T. Barkema, and M.E.J. Newman // Phys. Rev. E – 1998. – Vol. 57. – No. 1. – pp. 1155-1166.

79. Binder, K. Monte Carlo Simulation in Statistical Physics / K. Binder, and D.W. Heermann. – Heidelberg: Springer, 2010. – pp. 5-110.

80. Kitaev, A.Yu. Fault-tolerant quantum computation by anyons / A.Yu. Kitaev // Ann. Phys. – 2003. – Vol. 303. – No. 1. – pp. 2-30.

81. 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).

82. 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.

83. Huse, D.A. Coulomb and Liquid Dimer Models in Three Dimensions / D.A. Huse, W. Krauth, R. Moessner, and S.L. Sondhi // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – No. 16. – pp. 167004(1)-167004(4).

84. Isakov, S.V. Dipolar Spin Correlations in Classical Pyrochlore Magnets / S.V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S.L. Sondhi // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – No. 16. – pp. 167204(1)-167204(4).
85. Henley, C.L. Power-law spin correlations in pyrochlore Antiferromagnets / C.L. Henley // *Phys. Rev. B* – 2005. – Vol. 71. – No. 1. – pp. 014424(1)-014424(13).
86. Берестецкий, В.Б. Теоретическая физика: Квантовая электродинамика / В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1989. – 728 с.
87. Chaikin, P.M. Principles of condensed matter physics / P.M. Chaikin, and T.C. Lubensky. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. p. 387.
88. Artemov, V.G. Water and Ice Dielectric Spectra Scaling at 0°C / V.G. Artemov, and A.A. Volkov // *Ferroelectric* – 2014. – Vol. 466. – No. 1. – pp. 158-165.
89. 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.
90. Артемов, В.Г. Подобие процессов диэлектрической релаксации и транспортных характеристик льда и воды / В.Г. Артемов, И.А. Рыжкин, В.В. Сеницын // *Письма в ЖЭТФ* – 2015. – Т. 102. – Вып. 1. – с. 45-49.
91. Lieb, E.H. Phase Transition and Critical Phenomena / E.H. Lieb, and F.Y. Wu, ed. C. Domb, and M.S. Green. – London: Academic Press, 1972. – pp. 331-490.
92. Baxter, R.J. Exactly Solved Models in Statistical Mechanics / R.J. Baxter. – London: Academic Press, 1982. – 486 p.
93. 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.

94. Rahman, A. Proton Distribution in Ice and the Kirkwood Correlation Factor / A. Rahman, and F.H. Stillinger // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 57. – No. 9. – pp. 4009-4017.
95. Yanagawa, A. Calculations of correlation functions for two-dimensional square ice / A. Yanagawa, and J.F. Nagle // *Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 43. – No. 3. – pp. 329-339.
96. Adams, D.J. Monte Carlo calculations for the ice-rules model with and without Bjerrum defects / D.J. Adams // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17. – No. 23. – pp. 4063-4070.
97. Jaubert, L.D.C. Topological-Sector Fluctuations and Curie-Law Crossover in Spin Ice / L.D.C. Jaubert, M.J. Harris, T. Fennell, R.G. Melko, S.T. Bramwell, and P.C.W. Holdsworth // *Phys. Rev. X* – 2013. – V. 3. – No. 1. – pp. 011014(1)-011014(10).
98. Marsaglia, G. The Marsaglia Random Number CDROM including the Diehard Battery of Test of Randomness /G. Marsaglia // Department of Statistics Florida State University and Supercomputer Computations Research Institute. – 1995. –Режим доступа: <http://stat.fsu.edu/pub/diehard/>, свободный.
99. Matsumoto, M. Mersenne Twister Home Page / M. Matsumoto // Department of Mathematics Hiroshima University. – 1997. Режим доступа: <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/~m-mat/MT/emt.html>, свободный.
100. Sutherland B. Correlation functions for two-dimensional ferroelectrics / B. Sutherland // *Phys. Lett. A* – 1968. – Vol. 26. – No. 11. – pp. 532-533.
101. РЫЖКИН, И.А. Об устойчивости кулоновской фазы в спиновом льде при конечной температуре / И.А. РЫЖКИН, А.В. Ключев, М.И. РЫЖКИН, И.В. Цыбулин // *Письма в ЖЭТФ* – 2012. – Т. 95. – Вып. 6. – с. 330-335.
102. Robinson, R.A. *Electrolyte Solutions* / R.A. Robinson, and R.H. Stokes. –London: Butterworths Scientific Publications, 1959. – pp. 70-95.

103. Ryzhkin, M.I. Liquid state of hydrogen bond network in ice / M.I. Ryzhkin, I.A. Ryzhkin, V.V. Sinitsyn, and A.V. Klyuev // Nature Communications (under consideration).
104. Понятовский, Е.Г. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды / Е.Г. Понятовский, В.В. Сеницын, Т.А. Позднякова // Письма в ЖЭТФ – 1994. – Т. 60. – Вып. 5. – с. 352-356.
105. Rontgen, W.C. Ueber die constitution des flussigen wassers / W.C. Rontgen // Ann. Phys. Chem. – 1892. – Vol. 45. – pp. 91-97.
106. Nemethy, G. The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water / G. Nemethy, H.A. Scheraga // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36. – No.12. – pp. 3382-3400.
107. Hagler, A.T. Structure of liquid water. Statistical thermodynamic theory / A.T. Hagler, H.A. Scheraga, and G. Nemethy // J. Phys. Chem. – 1972. – Vol. 76. – No. 22. – pp. 3229-3243.
108. Jhon, M.S. Significant Structure Theory Applied to Water and Heavy Water / M.S. Jhon, J. Grosh, T. Ree, and H. Eyring // J. Chem. Phys. – 1966. – Vol. 44. – No. 4. – pp. 1465-1471.
109. Samoilov, O.Ya. Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions / O.Ya. Samoilov. – New York: Consultant Bureau, 1965. – 185 p.
110. Pauling, L. In The Hydrogen Bonding / L. Pauling, eds. D. Hadzi, and H.W. Thompson. – Oxford: Pergamon Press, 1959. – pp. 1-6.
111. Pople, J.A. Molecular Association in Liquids. II. A Theory of the Structure of Water / J.A. Pople // Proc. R. Soc. London A – 1951. – Vol. 205. – No. 1081. – pp. 163-178.
112. Bernal, J.D. The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids / J.D. Bernal // Proc. R. Soc. London A – 1964. – Vol. 280. – No. 1382. – pp. 299-322.

113. Angell, C.A. Two-state thermodynamics and transport properties for water from "bond lattice" model / C.A. Angel // J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75. – No. 24. – pp. 3698-3705.

114. Sceats, M.G. A zeroth order random network model of liquid water / M.G. Sceats, M. Stavola, and S.A. Rice // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – No. 8. – pp. 3927-3938.

115. Stanley, H.E. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model / H.E. Stanley, and J. Teixeira // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 73. – No. 7. – pp. 3404-3422.

116. Haas C. On diffusion, relaxation and defects in ice / C. Haas // Phys. Lett. – 1962. – Vol. 3. – No. 3. – pp. 126-128.

117. Frenkel, J. Kinetic Theory of Liquids / J. Frenkel. – London: Oxford University Press, 1946. – 488 p.

Приложение А.

В это приложение вынесены громоздкие выкладки по решению полной системы уравнений, описывающей отклик обыкновенного льда на приложенное электрическое поле, то есть уравнений (3.5-3.9), в которых введено обозначение для полного электрического поля $\vec{E} = \vec{E}^{ext} + \vec{E}^{qua}$. Эти выкладки могут быть использованы и для спинового льда: для этого достаточно опустить все величины с индексами 3,4 и использовать соответствующее условие $D_1 = D_2 = D$. Исходная система уравнений в представлении Фурье имеет вид:

$$\vec{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k} [e_k \vec{E} - \eta_k \Phi \vec{\Omega}] - iD_k \vec{q}(\delta n_k) \quad (A1)$$

$$-i\omega \vec{\Omega} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \vec{j}_k \quad (A2)$$

$$\omega \delta n_k = \vec{q} \cdot \vec{j}_k \quad (A3)$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{E}^{qua} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k \quad (A4)$$

Исключая сначала δn_k , затем \vec{j}_k , получаем систему двух уравнений:

$$(-i\omega + b)\Omega_\alpha = aE_\alpha + cq^2 \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta E_\beta - dq^2 \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta \Omega_\beta \quad (A5)$$

$$\hat{q}_\alpha E_\alpha^{qua} = 4\pi f \hat{q}_\alpha E_\alpha - 4\pi g \hat{q}_\alpha \Omega_\alpha \quad (A6)$$

где $\hat{q}_\alpha = q_\alpha / q$ - единичные вектора, а коэффициенты a, b, c, d, f, g определяются выражениями:

$$a = \frac{e_1 n_1}{kT} (D_1 + D_2) - \frac{e_3 n_3}{kT} (D_3 + D_4) \quad (A7)$$

$$b = \frac{\Phi n_1}{k_B T} (D_1 + D_2) + \frac{\Phi n_3}{k_B T} (D_3 + D_4) \quad (A8)$$

$$c = \frac{e_1 n_1}{k_B T} \left(\frac{D_1^2}{i\omega - D_1 q^2} + \frac{D_2^2}{i\omega - D_2 q^2} \right) - \frac{e_3 n_3}{k_B T} \left(\frac{D_3^2}{i\omega - D_3 q^2} + \frac{D_4^2}{i\omega - D_4 q^2} \right) \quad (\text{A9})$$

$$d = \frac{\Phi n_1}{k_B T} \left(\frac{D_1^2}{i\omega - D_1 q^2} + \frac{D_2^2}{i\omega - D_2 q^2} \right) + \frac{\Phi n_3}{k_B T} \left(\frac{D_3^2}{i\omega - D_3 q^2} + \frac{D_4^2}{i\omega - D_4 q^2} \right) \quad (\text{A10})$$

$$f = \frac{e_1^2 n_1}{k_B T} \left(\frac{D_1}{i\omega - D_1 q^2} + \frac{D_2}{i\omega - D_2 q^2} \right) + \frac{e_3^2 n_3}{k_B T} \left(\frac{D_3}{i\omega - D_3 q^2} + \frac{D_4}{i\omega - D_4 q^2} \right) \quad (\text{A11})$$

$$g = \frac{\Phi e_1 n_1}{k_B T} \left(\frac{D_1}{i\omega - D_1 q^2} + \frac{D_2}{i\omega - D_2 q^2} \right) - \frac{\Phi e_3 n_3}{k_B T} \left(\frac{D_3}{i\omega - D_3 q^2} + \frac{D_4}{i\omega - D_4 q^2} \right) \quad (\text{A12})$$

Из уравнений (A5) сначала находим скалярное произведение $\hat{q}_\alpha \Omega_\alpha$, а затем и компоненты конфигурационного вектора Ω_α :

$$\Omega_\alpha = \frac{a}{-i\omega + b} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) E_\beta + \frac{a + cq^2}{-i\omega + b + dq^2} \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta E_\beta \quad (\text{A13})$$

Подставляя это выражение подставить в уравнение (A6) и учитывая, что поле E_α^{qua} является продольным, то есть пропорциональным волновому вектору, то для него получаем выражение:

$$E_\alpha^{qua} = 4\pi \left(f - g \frac{a + cq^2}{-i\omega + b + dq^2} \right) \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta E_\beta \quad (\text{A14})$$

Для определения компонент плотности электрического тока сначала определим потоки квазичастиц:

$$j_\alpha^k = \frac{n_k D_k}{kT} (e_k E_\alpha - \eta_k \Phi \Omega_\alpha) + D_k q^2 \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta \frac{\frac{n_k D_k}{kT} (e_k E_\beta - \eta_k \Phi \Omega_\beta)}{i\omega - D_k q^2} \quad (\text{A15})$$

Подстановка (A13, A14) в уравнения (A15), и использование выражения

$j_\alpha = \sum_k e_k j_\alpha^k$ для плотности электрического тока приводит к уравнению:

$$j_\alpha(\vec{q}, \omega) = \left(h - \frac{a^2 \Phi}{-i\omega + b} \right) (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) E_\beta(\vec{q}, \omega) + i\omega \left(f - g \frac{a + cq^2}{-i\omega + b + dq^2} \right) \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta E_\beta(\vec{q}, \omega) \quad (\text{A16})$$

где константа h равна:

$$h = \frac{e_1^2 n_1}{kT} (D_1 + D_2) + \frac{e_3^2 n_3}{kT} (D_3 + D_4) \quad (\text{A17})$$

Удобно записать проводимость в виде:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_t (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) + \sigma_l \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta \quad (\text{A18})$$

где поперечная и продольная части равны:

$$\sigma_t = h - \frac{a^2 \Phi}{-i\omega + b} \quad \sigma_l = i\omega \left[f - g \frac{a + cq^2}{-i\omega + b + dq^2} \right] \quad (\text{A19})$$

Оба выражения (A19) можно записать в едином виде. Для этого введем парциальные проводимости двух видов

$$\sigma_k = \frac{e_k^2 n_k D_k}{k_B T} \quad \tilde{\sigma}_k = \frac{e_k^2 n_k D_k}{k_B T} \frac{i\omega}{i\omega - D_k q^2} \quad (\text{A20})$$

Тогда поперечная и продольная проводимости определяются однотипными выражениями:

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \frac{\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1} - \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3} \right)^2}{1 - i\omega\tau} \left/ \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right) \right. \quad (\text{A21})$$

$$\sigma_l = \tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2 + \tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4 - \frac{\left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1} - \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3} \right)^2}{1 - i\omega\tilde{\tau}} \left/ \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1^2} + \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3^2} \right) \right. \quad (\text{A22})$$

$$\frac{1}{\tau} = \Phi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{e_1^2} + \frac{\sigma_3 + \sigma_4}{e_3^2} \right) \quad \frac{1}{\tilde{\tau}} = \Phi \left(\frac{\tilde{\sigma}_1 + \tilde{\sigma}_2}{e_1^2} + \frac{\tilde{\sigma}_3 + \tilde{\sigma}_4}{e_3^2} \right) \quad (\text{A23})$$