Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 7, с. 457 – 462 © 2021 г. 10 апреля

Квантовая симметризация водородных связей во льду

И. А. Рыжкин[1], *М. И. Рыжкин*

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2021 г.
После переработки 6 марта 2021 г.
Принята к публикации 6 марта 2021 г.

В работе теоретически рассмотрена структура водородных связей во льду при учете квантового туннелирования протонов вдоль связей и кулоновского взаимодействия протонов различных связей. Показано, что при достаточно малых длинах водородных связей, ширина и высота потенциального барьера становятся настолько малыми, что туннелирование протонов вдоль связей приводит к образованию квантовых симметричных водородных связей. При выборе вариационной волновой функции протонов учитываются локальные корреляции, задаваемые правилами льда, что приводит к повышению вклада квантового туннелирования и к возможности экспериментального наблюдения эффекта симметризации при более низком значении давления, чем обычное приближение самосогласованного поля, используемое ранее. Квантовая симметризация водородных связей происходит при больших длинах водородных связей, т.е. при более низком давлении, чем классическая симметризация связей, обусловленная превращением потенциала протона в форму с одной ямой.

DOI: 10.31857/S1234567821070065

1. Введение. Водородная связь представляет собой притягивающее взаимодействие между атомом водорода из молекулы или молекулярного фрагмента X–H, в котором X является более электроотрицательным, чем H, и атомом или группой атомов Y в той же или другой молекуле. Схематически водородную связь изображают в виде диаграммы X–H$\cdots$Y, где тире соответствует полярной ковалентной связи, а три точки соответствуют частично ковалентной и частично кулоновской связи. Энергия водородной связи лежит в широких пределах: от сотых долей электронвольта до полутора электронвольт. Водородная связь широко распространена в природе и играет важную роль в биохимических процессах, в физике полимеров, а также определяет физические свойства воды и льда [1, 2].

Со структурной точки зрения водородная связь в большинстве случаев несимметричная, т.е. протон смещен от середины водородной связи в сторону одного из связываемых атомов. При классическом описании это означает, что потенциальная энергия протона как функция координаты вдоль водородной связи имеет два минимума или две потенциальные ямы, и протон находится в одной из них. Под симметричной водородной связью, которая встречается значительно реже, в большинстве работ понимают связь, реализуемую протоном, находящимся точно посередине водородной связи, в единственном минимуме одноямной потенциальной энергии [3]. Однако, по сравнению с другими ионами, протон имеет наименьшую массу, что может привести к большей роли квантовых эффектов при описании протона. Более того, потенциальные барьеры разделяющие возможные положения протонов в соединениях с водородной связью могут быть достаточно узкими и низкими, что также должно приводить к существенным квантовым эффектам. В настоящее время рассмотрение квантовых эффектов протонов, называемых также ядерными квантовыми эффектами, в соединениях с водородной связью становится важным направлением физики конденсированного состояния [4–10].

Целью данной работы является теоретическое изучение поведения водородных связей во льду при учете кулоновского взаимодействия протонов различных связей и квантового туннелирования протонов вдоль связей. Мы покажем, что одновременный учет взаимодействия и туннелирования приводит к наличию квантового фазового перехода в состояние с симметричной двухямной водородной связью. Экспериментально такой переход может быть реализован в фазах льда при высоком давлении, которое приводит к уменьшению длины водородной связи, к уменьшению высоты и ширины потенциального барьера, разделяющего потенциальные ямы. В результате квантовое туннелирование становится настолько существенным, что может привести к образованию квантовой симметричной водородной связи. Подчеркнем, что квантовая симметричная водородная связь реа-

[1]e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

лизуется при малых, но конечных ширинах и высотах потенциального барьера, т.е. при двухямном потенциале. И это принципиально отличает ее от классической симметричной водородной связи, реализующейся при одноямной форме потенциала. По нашим оценкам квантовая симметричная водородная связь должна реализоваться при более низких давлениях, чем классическая симметричная водородная связь [3].

2. Описание модели и квантовый фазовый переход. В большинстве работ по изучению квантовых ядерных эффектов протона все внимание обращено на квантовое туннелирование протона через потенциальный барьер, разделяющий два возможных положения протона на связи. Туннелирование приводит к расщеплению двукратно вырожденного при отсутствии туннелирования состояния протона на симметричное и антисимметричное состояние. Величина расщепления может служить мерой ядерных квантовых эффектов. При учете только туннелирования, несмотря на двухямный характер потенциала, для симметричного и антисимметричного состояний вероятности нахождения протона в любой из ям равны, то есть связь симметричная. Однако, помимо туннелирования и расщепления уровней существует и кулоновское взаимодействие протонов, локализованных на различных связях, которое при классическом рассмотрении приводит к наличию правила льда: вблизи каждого иона кислорода два и только два протона. Это правило характеризует коллективное поведение протонов. Гамильтониан протонов, приводящий к правилу льда, и который одновременно учитывает кулоновское взаимодействие между протонами и квантовое туннелирование, был предложен в работе [11], имеет следующий вид:

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{zi}\sigma_{zj} - \Omega \sum_{i} \sigma_{xi}, \tag{1}$$

где $J > 0$ – константа взаимодействия между протонами ближайших связей, Ω – характеризует расщепление двукратно вырожденного уровня протона в отдельной яме на уровни симметричного и антисимметричного состояний, σ_{xi}, σ_{zi} – матрицы Паули, описывающие протоны водородных связей:

$$\sigma_{xi} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_{zi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{2}$$

Суммирование в первой сумме (1) идет по всем парам ближайших соседей, во второй сумме по всем водородным связям. Состояние протона описывается двухкомпонентной волновой функцией, причем функции $|+\rangle$ и $|-\rangle$ в формуле (2) относятся к протонам в двух различных минимумах потенциальной энергии.

Описанная выше модель является одним из вариантов модели Изинга в поперечном магнитном поле. Главной особенностью приведенного варианта являются знак константы взаимодействия и специфика решетки псевдоспинов, которая образована серединами связей кислородной решетки гексагонального или кубического льда. В обоих случаях решетка состоит из системы связанных тетраэдров, см. рис. 1. При такой геометрии решетки невозможно удовле-

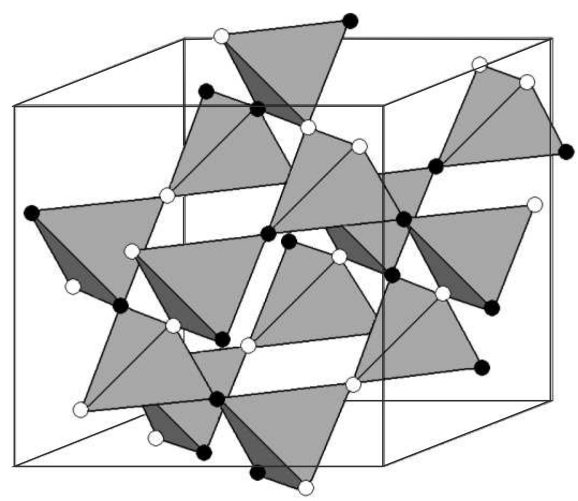

Рис. 1. Фрагмент решетки псевдоспинов для кубического льда, середины водородных связей образуют систему связанных тетраэдров. Аналогичная система связанных тетраэдров имеет место и для гексагонального льда (отличие только в ориентации ближайших тетраэдров). Темные и светлые вершины тетраэдров соответствуют псевдоспинам в состоянии $|+\rangle$ и $|-\rangle$ соответственно

творить всем локальным правилам, минимизирующим энергию взаимодействия, см. рис. 2. Такая ситуация называется фрустрацией, а соответствующие решетки геометрически фрустрированными решетками. В классической модели, без второго слагаемого в формуле (1), любое состояние тетраэдра с двумя псевдоспинами $+1$ и двумя -1 будет основным состоянием. Это полностью эквивалентно правилу льда: два и только два протона вблизи каждого иона кислорода.

При учете квантового туннелирования классические псевдоспиновые переменные с двумя возможными значениями ± 1 заменяются двухкомпонентными

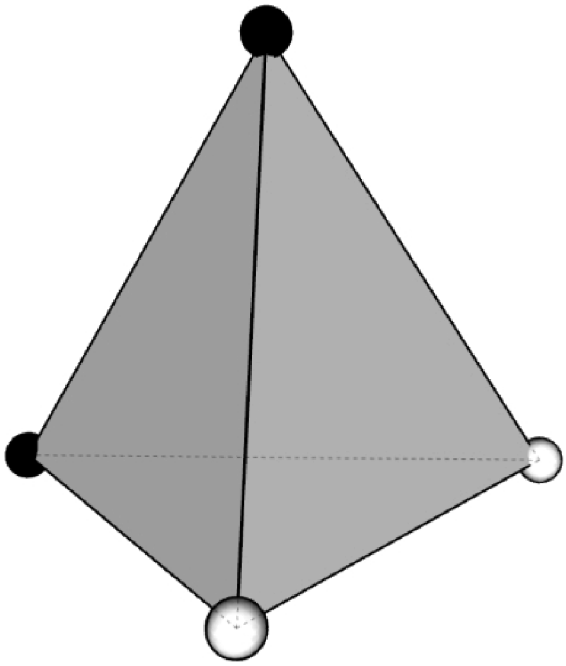

Рис. 2. Возникновение фрустраций и правил льда, на рисунке изображено состояние тетраэдра с наименьшей кулоновской энергией. Согласно локальным правилам антиферромагнитного упорядочения все ближайшие псевдоспины должны быть антипараллельны, что невозможно для решеток с тетраэдрами из ближайших соседей, так при любом выборе псевдоспинов грани тетраэдра содержат "неправильные связи"

векторами, характеризующими отдельные водородные связи, и которые являются линейными комбинациями состояний (2). Наша задача состоит в нахождении многочастичной волновой функции, характеризующей всю систему водородных связей. Вероятно, самое простое приближение состоит в выборе многочастичной волновой функции в виде произведения одночастичных функций:

$$|\Psi\rangle = \prod_{i=1}^{N} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}_i \prod_{j=1}^{N} \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}_j . \qquad (3)$$

Здесь N – число молекул воды, тогда $2N$ – число связей или псевдоспинов, θ – вариационный параметр, выбор тригонометрических функций для отдельных компонент автоматически обеспечивает нормировку, а разбиение произведения на две группы обеспечивает более слабое глобальное правило льда: половина протонов – вблизи одной из кислородных подрешеток, а другая половина – вблизи другой. В работах [12–14] было показано, что при таком выборе многочастичной волновой функции туннелирование приводит к квантовому переходу в состояние с симметричными водородными связями. Можно показать, что это приближение эквивалентно приближению самосогласованного поля [15, 16] и дает только довольно грубую (заниженную) оценку квантовых эффектов туннелирования. Главная причина этого в том, что при выборе многочастичной волновой функции в виде (3) происходит замена всех локальных правил льда, а это N локальных условий, одним глобальным условием на псевдоспины. При таком выборе не исключено, что три или даже четыре связи, примыкающие к одному кислородному узлу, будут из первого или из второго произведения в формуле (3). Очевидно, что такие члены приводят к чрезмерному увеличению вклада кулоновской энергии в энергию основного состояния, по сравнению с выигрышем в энергии, благодаря туннелированию.

В данной работе мы выберем такую форму волновой функции, которая учитывает все локальные корреляции, налагаемые правилами льда, и уменьшает описанные выше нежелательные вклады в энергию. Основную идею выбора волновой функции проиллюстрируем на примере рис. 1. Поставим в соответствие каждой темной и светлой вершине тетраэдра волновые функции вида

$$\begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \qquad (4)$$

соответственно. После этого, взяв произведение всех одночастичных волновых функций, мы получаем следующее выражение для многочастичной волновой функции:

$$|\Psi_{\text{ice rules}}(g)\rangle = \prod_{i=1}^{2N} \begin{pmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{pmatrix}, \qquad (5)$$

где пары величин (α_i, β_i) выбираются равными $(\cos\theta, \sin\theta)$ и $(\sin\theta, \cos\theta)$ для темных и светлых вершин тетраэдров соответственно. При этом у каждого тетраэдра всегда выбираются две вершины темными и две светлыми, что соответствует правилам льда. Индекс и аргумент у волновой функции в левой части формулы означают, что речь идет об одной конкретной конфигурации g с выполненными правилами льда. Сделанный выбор гарантирует учет локальных правил льда, т.е. учитывает локальные корреляции между водородными связями. Далее параметр θ мы будем рассматривать как вариационный параметр. Таким образом, мы ищем основное состояние в классе волновых функций, частично учитывающих туннелирование и кулоновские корреляции, выражаемые правилами льда.

Вычислим среднее значение гамильтониана (1), соответствующее волновой функции (5), и исследуем его минимумы, как функции вариационного параметра θ. Простой расчет дает следующее выражение для энергии:

$$E(\theta) = \langle \Psi_{\text{ice rules}}(g)|H|\Psi_{\text{ice rules}}(g)\rangle =$$
$$= -N[J\cos^2(2\theta) + 2\Omega\sin(2\theta)]. \quad (6)$$

При условии $\Omega < J$ это выражение имеет два экстремума: минимум при $\theta = \arcsin(\Omega/J)/2$ и максимум при $\theta = \pi/4$. При условии $\Omega > J$, выражение для энергии имеет только один экстремум, а именно, минимум при $\theta = \pi/4$. Таким образом, при $\Omega = J$ происходит квантовый переход в состояние, в котором протон с равной вероятностью находится в каждой из двух потенциальных ям. Такие водородные связи логично назвать квантовыми симметричными водородными связями.

3. Обсуждение результатов. Прежде всего отметим, что состояние с квантовыми симметричными водородными связями качественно отличается от состояния с классическими водородными связями [3]. Последнее реализуется только при одноямной форме потенциальной энергии протона, тогда как квантовые симметричные водородные связи возникают при малой высоте и ширине потенциального барьера, но потенциальная энергия имеет еще двухямную форму. Отсюда следует, что при увеличении давления, т.е. при уменьшении длины водородной связи, квантовая симметризация должна возникать при более низких давлениях, чем классическая симметризация.

Далее обсудим, какую роль играют кулоновское взаимодействие и квантовое туннелирование в рассмотренном фазовом переходе. Если пренебречь кулоновским взаимодействием протонов на различных связях, т.е. первым слагаемым в формуле (1), то основным стационарным состоянием каждой водородной связи будет симметричная волновая функция при сколь угодно малой величине туннелирования. Это утверждение аналогично утверждению, что при образовании твердого тела из одновалентных атомов без учета кулоновского взаимодействия электронов получаем металл при сколь угодно слабых интегралах перекрытия t. Однако учет кулоновского взаимодействия между электронами, характеризуемого параметром U, при условии $U > t$ приводит к переходу в диэлектрическое состояние (переход Мотта–Хаббарда). Аналогичное явление происходит и в нашей модели: учет кулоновского взаимодействия делает более выгодным локализацию протона в одной из двух ям. Действительно, как видно из наших результатов, при $J > \Omega$ связи ассиметричные, протоны более локализованы в одной из двух ям.

Естественно возникает вопрос об экспериментальной реализации квантовой симметризации водородных связей. Фактически это вопрос о том, насколько реализуемым является условие $J = \Omega$. Для льда при нормальном давлении в работе [11] были получены оценки: $J \approx 2.5 \cdot 10^{-1}$ эВ, $\Omega \approx 3 \cdot 10^{-3}$ эВ. Таким образом, в этом случае $J \gg \Omega$, и связи с подавляющей вероятностью асимметричные. Приложенное давление может сильно изменить это соотношение. Для получения оценок воспользуемся зависимостью длины и энергии водородной связи от давления из работы [17], а также потенциальной энергией протона на связи, предложенной в работах [3, 18]. Оценки показывают, что при давлении порядка 20 ГПа длина связи во льду VII становится около 2.55 Å. При этом расстояние между минимумами потенциальной энергии уменьшается вдвое, а высота потенциального барьера уменьшается почти в три раза. Согласно [11], это означает уменьшение константы взаимодействия примерно в четыре раза, до $J \approx 0.06$ эВ. Сложнее оценить увеличение туннельного расщепления уровней Ω. При описанных уменьшениях высоты и ширины барьера можно предположить, что величина Ω увеличивается более чем на порядок, например в 20 раз. Таким образом, как раз достигает значения $\Omega \approx 0.06$ эВ, необходимого для квантовой симметризации водородных связей. Кроме того, заметим, что в области давлений выше 20 ГПа водородная связь может быть еще короче, что еще больше увеличивает соотношение Ω/J. Таким образом, наиболее реально предположить, что квантовая симметризация происходит в области давлений в несколько десятков гигапаскалей, но ниже классической симметризации водородных связей.

К сожалению, экспериментальная проверка и измерение точного положения протонов является очень сложной задачей. Действительно, протоны практически не рассеивают рентгеновские лучи, а рассеяние нейтронов требует сравнительно больших образцов, получение которых при высоких давлениях затруднительно. Наиболее полная информация о положении протонов может быть получена из работ по численному моделированию поведения протонов с учетом их квантового характера [4, 19]. В частности, наши результаты полностью согласуются с результатами численного моделирования работы [4], в которой был сделан вывод о существовании двух форм симметричной фазы льда (с квантовой и классической симметризацией связей). Фактически мы получили полностью аналогичные результаты, но более простым, аналитическим способом, который демонстрирует физический смысл квантовой симметризации. Учитывая отмеченные выше трудности точного определения протонов, не исключено, что наблюдаемая экспериментально симметричная модификация льда X на самом деле является фазой с квантовой симметричной водородной связью [20].

Помимо водяного льда, квантовая симметризация водородных связей могла бы наблюдаться и в других соединениях с водородными связями. Критерием реализуемости может быть условие, чтобы энергия связи была выше, чем у льда, а длина водородной связи короче, чем у льда. К числу таких соединений могут относиться ряд биологических объектов [21] и ограниченная в одном или двух измерениях вода [6]. Интересным объектом применения предложенной теории может служить высокотемпературный сверхпроводник, сероводород H_2S под высоким давлением. Существование сильного туннелирования водорода вдоль связей в сероводороде означает наличие новых туннельных мод, отличных от фононов. Тогда возникает важный вопрос о роли возникающих туннельных двухуровневых систем или туннельных мод в образовании сверхпроводимости [22, 23].

В заключение, подчеркнем отличие результата данной работы от упомянутого выше приближения самосогласованного поля [12–14] и дальнейшем уточнении модели. Фактически более детальный учет корреляций между водородными связями в данной работе, основанный на правилах льда, приводит к эффективному понижению роли кулоновского взаимодействия ровно в четыре раза. Это делает условие квантовой симметризации, т.е. сравнение величины туннельного расщепления с кулоновской энергией, выполнимым при гораздо менее высоких давлениях. Далее, волновая функция в формуле (5) выбрана для одной конкретной конфигурации g с выполненными правилами льда. Однако известно, что число таких конфигураций с одинаковой энергией экспоненциально велико, приближенно и с хорошей точностью $(3/2)^N$. С точки зрения рассмотренной формы волновой функции, ни одна из этих конфигураций ничем не выделена. Тогда естественно возникает вопрос: нельзя ли еще понизить энергию основного состояния, выбрав многочастичную волновую функцию в виде линейной комбинации функций (5), соответствующих различным конфигурациям? С нашей точки зрения исследование этого вопроса представляет важную и интересную задачу. Действительно, можно увидеть аналогию такого выбора волновой функции с RVB волновой функцией в теории фрустрированных магнетиков и в теории высокотемпературных сверхпроводников [24, 25]. Эта аналогия позволяет предположить необычное коллективное поведение протонов в соединениях с водородной связью, что делает задачу о квантовом описании сильно коррелированных протонов во льду интересной и важной.

Авторы выражают благодарность А. А. Левченко, В. В. Синицыну и А. В. Клюеву за полезное обсуждение работы.

---

1. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
2. G. A. Jeffrey, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin (1991).
3. W. B. Holzapfel, J. Chem. Phys. **56**, 712 (1972).
4. M. Benoit, D. Marx, and M. Parinello, Nature **392**, 258 (1998).
5. J. A. Morrone, L. Lin, and R. Car, J. Chem. Phys. **130**, 204511 (2009).
6. X. Z. Li, M. I. J. Probert, A. Alavi, and A. Michaelides, Phys. Rev. Lett. **104**, 066102 (2010).
7. G. F. Reiter, A. I. Kolesnikov, S. J. Paddison, P. M. Platzman, A. P. Moravsky, M. A. Adams, and J. Mayers, Phys. Rev. B **85**, 045403 (2012).
8. M. Ceriotti, W. Fang, P. G. Kusalik, R. H. McKenzie, A. Michaelides, M. A. Morales, and T. E. Markland, Chem. Rev. **116**, 7529 (2016).
9. C. Drechsel-Grau and D. Marx, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 2623 (2016).
10. T. E. Markland and M. Ceriotti, Nature Reviews Chemistry **2**, 0109 (2018).
11. I. A. Ryzhkin, Solid State Commun. **52**, 49 (1984).
12. F. H. Stillinger and K. S. Schweizer, J. Phys. Chem. **87**, 4281 (1983).
13. I. A. Ryzhkin, *New stages in Understanding Ice Properties: A First Principal Approach*, in *Proceeding of International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice*, ed. by N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido University Press, Sapporo, Japan (1992), p. 141.
14. I. A. Ryzhkin, JETP **88**, 1208 (1999).
15. P. G. de Gennes, Solid State Commun. **1**, 132 (1963).
16. R. Blinc and B. Zeks, Adv. Phys. **21**, 693 (1972).
17. М. И. Рыжкин, И. А. Рыжкин, А. М. Кашин, В. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **112**, 531 (2020).
18. E. Matsushita and T. Matsubara, Progress of Theoretical Physics **67**, 1 (1982).
19. X. Z. Li, B. Walker, and A. Michaelides, PNAS **108**, 6369 (2011).
20. A. Polian and M. Grimsditch, Phys. Rev. Lett. **52**, 1312 (1984).

21. P. O. Lowdin, Rev. Mod. Phys. **35**, 724 (1963).
22. I. Errea, M. Gallandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, J. Ma, and F. Mauri, Nature **532**, 81 (2016).
23. J. A. Flores-Livas, A. Sanna, M. Grauzinyte, A. Davydov, S. Goedeckker, and M. A. L. Marques, Sci. Rep. **7**, 6825 (2017).
24. P. Fazekas and P. W. Anderson, Phil. Mag. **30**, 423 (1974).
25. P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).