Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 2, с. 109 – 115 

# Частотная зависимость протонной проводимости льда и воды

*М. И. Рыжкин*[+], *И. А. Рыжкин*[+1)], *В. В. Синицын*[+], *А. В. Клюев*[*]

[+]*Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603022 Н. Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 2 апреля 2025 г.
После переработки 11 июня 2025 г.
Принята к публикации 18 июня 2025 г.

В статье теоретически исследована частотная зависимость протонной проводимости льда и воды в широком диапазоне частот с учетом электрического поля неоднородного распределения протонных носителей тока и с учетом их конечной массы. При этом первое приводит к различию в поведении поперечной и продольной проводимости, к появлению двух различных характерных времен, и к дополнительному возрастанию проводимости при частотах выше дебаевской частоты. Физически различие в поведении поперечной и продольной проводимости обусловлено возникновением коллективных колебаний носителей тока во втором случае. В то же время конечные массы или инерционные свойства носителей тока приводят к более быстрому асимптотическому убыванию проводимости при стремлении частоты к бесконечности и к устранению нарушения правила сумм, характерного для обычной Дебаевской частотной зависимости. Обсуждается сравнение полученных результатов с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0370274X25070167, EDN: DLBTJK

**1. Введение.** Лед и вода очень широко распространены в окружающей нас среде и обладают очень необычными физическими свойствами. В частности, очень необычны их электрические свойства. Например, они, с одной стороны, являются диэлектриками с высокой диэлектрической проницаемостью, а с другой – обладают заметной электрической проводимостью. При этом их электрические свойства обусловлены не электронами, как у большинства других веществ, а протонами с очень необычным механизмом движения. Именно протонный характер электрических свойств льда и воды объясняет их важную роль в различных физических, химических, биологических и технологических процессах. Он же делает теорию протонной проводимости льда и воды кардинально отличной от теории электронной проводимости, и это отличие прежде всего связано с сильным взаимодействием между протонами, с невозможностью описания движения протонов во льду и в воде как свободных или почти свободных частиц.

Более детально особенности протонного транспорта во льду и в воде можно пояснить на примере льда. Ионы кислорода в этой модификации образуют жесткую тетраэдрическую решетку типа вюрцита. При нулевой температуре, т.е. в основном состоянии, протоны распределены по двум позициям на каждой водородной связи только с двумя ограничениями, называемыми правилами льда: два протона – вблизи каждого иона кислорода и один протон – на каждой водородной связи [1]. Правила льда не определяют протонную конфигурацию однозначно, число возможных протонных конфигураций, совместимых с правилами льда, экспоненциально растет с числом молекул в образце, и более того, все они имеют одинаковую энергию [2, 3]. Это означает экспоненциальное вырождение основного состояния, что является важной фундаментальной основой необычных физических свойств льда и воды. Несмотря на большое число возможных протонных конфигураций, переходы между ними запрещены правилами льда, что делает невозможным протонный транспорт в достаточно слабых электрических полях. Аналогично правила льда делают невозможным независимое вращение молекул, так как любая переориентация отдельной молекулы приводит к нарушению правил льда. Правила льда следуют из сильного кулоновского взаимодействия между протонами, и именно кулоновское взаимодействие делает невозможным их независимое движение [4].

Однако при конечной температуре в протонной системе существуют нарушения правил льда, которые называют $H_3O^+$, $OH^-$, $D$, $L$-дефектами [5, 6]. Рождение этих точечных протонных дефектов требует конечной энергии, но их дальнейшее движение по решетке не приводит к увеличению энергии протонной системы. При этом движение каждого дефек-

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

та по решетке меняет протонную конфигурацию на пройденном пути, т.е. делает возможным как поляризацию или вращение молекул, так и перенос заряда даже в слабых электрических полях. Протонные точечные дефекты являются носителями протонного тока, они обладают такими характеристиками, как энергии образования, эффективные заряды, подвижности [7]. При этом их концентрация на порядки ниже, чем концентрация молекул воды, что позволяет считать их почти невзаимодействующими классическими квазичастицами, которые дают удобный язык для описания сильно взаимодействующих молекул воды.

В рамках такой модели Жаккар построил элегантную теорию протонного транспорта во льду, которая учитывает взаимодействие потоков дефектов с протонной структурой [8]. Эта теория дает детальное описание различных физических свойств льда, в которых перенос протонов играет центральную роль [7, 9, 10], в частности, она позволяет найти частотную зависимость обобщенной диэлектрической проводимости льда [11]. Теория Жаккара применима ко всем модификациям льда с тетраэдрической структурой водородных связей, а существенное сохранение тетраэдрической структуры связей в жидкой воде позволяет распространить эту теорию и на описание протонного транспорта в жидкой воде [12, 13]. Следует также подчеркнуть, что применение предложенного метода для описания воды основано на существенном сохранении тетраэдрической структуры связей. По этой причине применение "модели льда" для воды обосновано при не слишком высоких температурах, экспериментальные результаты показывают, что она применима для описания воды при температурах до нескольких десятков градусов Цельсия [13]. Многочисленные применения теории Жаккара хорошо согласуются с экспериментальными результатами и образуют основу для описания процессов переноса протонов во льду и воде.

Однако, теории Жаккара присущи два недостатка, которые не позволяют считать ее окончательным решением вопроса. Во-первых, она дает слишком простую дебаевскую зависимость проводимости от частоты. При низкой частоте проводимость определяется носителями с наименьшими парциальными проводимостями (как правило, $H_3O^+$, $OH^-$-дефектами, неосновные носители), а при частоте Дебая происходит возрастание проводимости до более высокого значения, определяемого носителями с наибольшими парциальными проводимостями ($D$, $L$-дефектами, основные носители). Само значение частоты Дебая также определяется парциальными проводимостями основных носителей. При частотах выше дебаевской, проводимость не зависит от частоты, что приводит к слишком медленному убыванию мнимой части обобщенной восприимчивости и расходимости интеграла $\int \omega\, \mathrm{Im}\varepsilon \cdot d\omega$ при $\omega \to \infty$, т.е. к нарушению правила сумм [14]. Этот недостаток теории обусловлен отсутствием инерции в движении носителей тока, т.е. их нулевой массой. Такая же проблема имеет место в формально аналогичной задаче о магнитной релаксации в спиновом льду [15, 16]. Второй недостаток связан с тем, что простая дебаевская зависимость проводимости от частоты не позволяет объяснить возрастание экспериментально наблюдаемой проводимости при частотах заметно выше Дебаевской, но значительно ниже частот внутримолекулярных и электронных степеней свободы [17–19].

Цель настоящей работы состоит в устранении вышеуказанных недостатков теории Жаккара, в нахождении частотной зависимости проводимости, согласующейся с экспериментом в широком диапазоне частот и удовлетворяющей правилу сумм. Для этого мы модифицируем теорию Жаккара в двух отношениях. Во-первых, при расчете отклика протонной системы на приложенное внешнее электрическое поле мы будем учитывать неоднородность в распределении заряженных носителей тока и возникающее по этой причине электрическое поле. Во-вторых, мы впервые введем конечные массы протонных носителей тока, что будет реализовано модификацией уравнений для плотностей потоков дефектов под действием обобщенных термодинамических сил. Как мы увидим ниже, такая модификация сохраняет рост проводимости на частоте Дебая, дает дополнительный рост проводимости при более высокой частоте, и обеспечивает восстановление правила сумм. Далее, в разделе 2 мы представим основные уравнения модифицированной теории и на их основе найдем продольную и поперечную проводимости. В разделе 3 мы подробно опишем различные предельные случаи, обсудим физический смысл полученных результатов и сравним их с экспериментальными результатами. В этом же разделе мы обсуждаем некоторые эксперименты для проверки предложенной теории.

**2. Основные уравнения и решение для проводимости.** Используя результаты и обозначения работ [11, 16], основные уравнения теории Жаккара с описанной выше модификацией можно записать в следующем виде:

$$\Gamma_k \frac{\partial \mathbf{j}_k}{\partial t} + \mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k^2}\left[e_k(\mathbf{E}_{\rm ext} + \mathbf{E}_{\rm def}) - \eta_k \Phi \mathbf{\Omega}\right] - D_k \nabla(\delta n_k), \tag{1}$$

$$\frac{\partial \mathbf{\Omega}}{\partial t} = \sum_{k=1}^{4} \eta_k + k\mathbf{j}_k, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \delta n_k}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_k = 0, \tag{3}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_{\text{def}} = 4\pi \sum_{k=1}^{4} e_k \delta n_k. \tag{4}$$

Здесь уравнение (1) – для плотностей потоков $\mathbf{j}_k$ дефектов, возникающих под действием обобщенных термодинамических сил; $\mathbf{E}_{\text{ext}}$, $\mathbf{E}_{\text{def}}$, $\mathbf{\Omega}$, $\nabla(\delta b_k)$ – внешнее электрическое поле, электрическое поле дефектов, конфигурационный вектор, и градиенты концентраций, индекс $k = 1, 2, 3, 4$ обозначает $H_3O^+$, $OH^-$, $D$, $L$-дефекты соответственно. Величины $e_k$, $D_k$, $\sigma_k$ – эффективные заряды, коэффициенты диффузии и парциальные удельные проводимости дефектов. Коэффициенты $\eta_k = +1, -1, -1, +1$ и величина $\Phi = 8r_{OO}kT/\sqrt{3}$ величина характеризуют влияние конфигурационного вектора на плотности потоков дефектов и обратное влияние потоков в конфигурационный вектор [20]. Первые производные по времени от плотностей потоков, пропорциональные постоянным $\Gamma_k$, добавлены в уравнения теории Жаккара для учета инерционных свойств, т.е. масс дефектов. Уравнение (2) – уравнение для конфигурационного вектора, уравнение (3) – уравнение непрерывности, и уравнение (4) – уравнение Пуассона для поля неоднородного распределения заряженных носителей тока. Ниже мы будем также использовать следующие соотношения $e_1 = -e_2$, $e_3 = -e_4$, $n_1 = n_2$, $n_3 = n_4$ (следуют из определения дефектов), и выражения для парциальных проводимостей. $\sigma_k = |e_k|\mu_k n_k = e_k^2 n_k D_k/kT$ [7, 21].

По сравнению с обычной теорией Жаккара, в нашей работе мы учитываем конечные массы дефектов введением первых производных по времени от плотностей потоков и учитываем электрическое поле неоднородного распределения дефектов $\mathbf{E}_{\text{def}}$, см. уравнения (1), (4). Поясним физический смысл первой модификации. Для этого мы преобразуем уравнение (1) в следующую форму:

$$\frac{\partial \mathbf{p}_k}{\partial t} + \frac{1}{\Gamma_k}\mathbf{p}_k = [e_k(\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{def}}) - \eta_k \Phi \mathbf{\Omega}] - k_B T \frac{\nabla(\delta n_k)}{n_k}, \tag{5}$$

где $\mathbf{p}_k = m_k \mathbf{v}_k$ – импульсы дефектов, и мы ввели инерционные эффективные массы дефектов соотношениями $m_k = \Gamma_k e_k/\mu_k$. При этом постоянные $\Gamma_k$ размерности времени приобретают смысл времен релаксации импульса для различных дефектов, а сами уравнения (5) совпадают с уравнениями теории Друде для электронной проводимости. Последнее означает, что используемая нами теория фактически эквивалентна теории Друде для электронов. Физически эта модификация теории Жаккара означает, что дефекты не только совершают случайные прыжки между возможными позициями, но и благодаря их массам участвуют в динамическом движении.

Для нахождения проводимости необходимо найти плотность электрического тока $\mathbf{J} = \sum e_k \mathbf{j}_k$ как отклика на внешнее электрическое поле. Для этого мы прежде всего совершим преобразование Фурье уравнений (1)–(4). Используя для Фурье-образов величин те же самые обозначения, что и для исходных величин, а также исключая концентрации с помощью уравнений непрерывности, мы получаем следующую систему трех уравнений:

$$(1 - i\omega\Gamma_k)\mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k^2}\left[e_k(\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{def}}) - \eta_k \Phi \mathbf{\Omega}\right] + + D_k \mathbf{q} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_k)}{i\omega}, \tag{6}$$

$$-i\omega \mathbf{\Omega} = \sum_{k=1}^{4} \eta_k \mathbf{j}_k, \tag{7}$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_{\text{def}} = \frac{4\pi}{i\omega} \sum_{k=1}^{4} e_k (\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_k). \tag{8}$$

Далее, решение системы (6)–(8) удобно отдельно рассмотреть для поперечных и продольных к волновому вектору компонент. При расчете поперечных компонент поле дефектов $\mathbf{E}_{\text{def}}$ и последнее слагаемое в правой части уравнения (6) равны нулю, и фактически решается система двух уравнений (6)–(7). А при расчете продольных величин они отличны от нуля и решается полная система уравнений (6)–(8). Опуская простые выкладки, мы приведем окончательное выражение для тензора проводимости:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{\tilde{\sigma}_s - i\omega\tilde{\tau}\tilde{\sigma}}{1 - i\omega\tilde{\tau}}\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2}\right) + + \frac{\bar{\sigma}_s - i\omega\bar{\tau}\bar{\sigma}}{1 - i\omega\bar{\tau} + 4\pi\bar{\sigma}\bar{\tau} - 4\pi\bar{\sigma}_s/i\omega}\frac{q_\alpha q_\beta}{q^2}. \tag{9}$$

Величины, входящие в эту формулу, выражаются через парциальные проводимости дефектов следующими формулами:

$$\tilde{\sigma}_k = \sigma_k/(1 - i\omega\Gamma_k), \quad \bar{\sigma}_k = i\omega\sigma_k/(i\omega + \omega^2\Gamma_k - D_k q^2), \tag{10}$$

$$\bar{\tilde{\sigma}}_s = \frac{e^2}{\frac{e_1^2}{\bar{\tilde{\sigma}}_{12} + \frac{e_3^2}{\bar{\tilde{\sigma}}_{34}}}}, \quad \frac{1}{\bar{\tilde{\tau}}} = \Phi\left(\frac{\bar{\tilde{\sigma}}_1 + \bar{\tilde{\sigma}}_2}{e_1^2} + \frac{\bar{\tilde{\sigma}}_3 + \bar{\tilde{\sigma}}_4}{e_3^2}\right),$$
$$\bar{\tilde{\sigma}} = \bar{\tilde{\sigma}}_1 + \bar{\tilde{\sigma}}_2 + \bar{\tilde{\sigma}}_3 + \bar{\tilde{\sigma}}_4. \tag{11}$$

Формулы (9)–(11) описывают полную зависимость тензора проводимости от частоты и волнового вектора при заданных значениях парциальных проводимостей $\sigma_k$, коэффициентах диффузии $D_k$, и константах $\Gamma_k$. Формулы выглядят достаточно громоздко, но во многих случаях, при реальных значениях параметров, они могут быть значительно упрощены. Так, в реальных случаях для льда и воды $\sigma_3 + \sigma_4 \gg \sigma_1 + \sigma_2$, что приводит к резкому упрощению полученных формул. Другие упрощения и конкретные случаи будут рассмотрены в следующем разделе. Также отметим, что в предельном случае $q \to 0$ различие между величинами с тильдой и с чертой сверху исчезает. В заключение этого раздела заметим, что результаты для проводимости могут быть выражены и через тензор обобщенной диэлектрической проницаемости соотношением $\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_\infty \delta_{\alpha\beta} - 4\pi\sigma_{\alpha\beta}/i\omega$ [11].

**3. Обсуждение результатов.** Для понимания физического смысла полученных результатов, мы рассмотрим некоторые предельные случаи формул (9)–(11). Во-первых, рассмотрим действительную часть поперечной проводимости в том случае, когда можно пренебречь зависимостью парциальных проводимостей от частоты, т.е. без учета инерционных эффектов. В этом предельном случае получаем простую дебаевскую зависимость от частоты, с характерной частотой $\omega_D = 1/\tau$:

$$\mathrm{Re}(\sigma^\perp) = \frac{\sigma_0 + (\omega\tau)^2\sigma_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}. \tag{12}$$

В типичных случаях и для льда, и для воды основными носителями являются дефекты связей, т.е. $\sigma_3 + \sigma_4 \gg \sigma_1 + \sigma_2$. При этом низкочастотная проводимость с хорошей точностью определяется ионными дефектами $\sigma_0 \approx \left(\frac{e^2}{e_1^2}\right)(\sigma_1 + \sigma_2)$, а высокочастотная – дефектами связей $\sigma_\infty \approx \sigma_3 + \sigma_4$. Аналогично, пренебрегая зависимостью парциальных проводимостей от частоты и используя условие $\sigma_3 + \sigma_4 \gg \sigma_1 + \sigma_2$, для действительной части продольной проводимости получаем следующее выражение:

$$\mathrm{Re}\,\sigma^\parallel = \frac{(\omega\tau'^2)\sigma_{34}}{1 + (\omega\tau')^2}, \quad \tau' = \frac{\tau}{1 + 4\pi e_3^2/\Phi}. \tag{13}$$

При этом мы использовали условие $\omega\bar{\tau} \gg 4\pi\bar{\sigma}_s/\omega$ в знаменателе формулы для продольной проводимости, которое выполняется в рассматриваемой области частот. Таким образом, продольная проводимость в данном приближении также имеет дебаевскую зависимость от частоты, но с другим характерным временем $\tau'$. Знаменатель во второй формуле (13) с хорошей точностью совпадает со статической относительной диэлектрической проницаемостью, т.е. примерно равен $10^2$, и меняется с температурой как $T^{-1}$, т.е. может быть увеличен понижением температуры.

Важно пояснить физическую причину сильного различия характерных времен поперечной и продольной проводимостей. Внимательный анализ показывает, что это различие возникает из-за учета электрического поля дефектов $\mathbf{E}_{\mathrm{ext}}$, смотри уравнения (1), (4). Без учета этого поля различие между поперечной и продольной проводимостью исчезает. Электрическое поле дефектов является чисто продольным, именно оно делает систему дефектов более жесткой для продольного поля, т.е. дает более высокую характерную частоту для продольной проводимости. Аналогичная ситуация имеет место в формально подобной, но технически более простой задаче о транспорте emergent магнитных монополей в спиновом льду [16]. Сравнение наших результатов с работой [16] позволяет предположить, что более высокая характерная частота для продольной проводимости возникает благодаря продольным колебаниям в системе носителей тока, которые являются аналогами плазмонов в электронных системах. Сказанное также подтверждается следующим соображением. В отличие от выражения для поперечной проводимости, выражение для продольной, умножением и числителя, и знаменателя на $\omega$, приводится к виду с квадратичным знаменателем по частоте. Его форма фактически совпадает с выражением для гармонического осциллятора с затуханием, что говорит о наличии в системе коллективных колебаний.

Выше мы искали предельные случаи и выделяли действительные части проводимостей без учета инерционных дефектов, что формально выражается в пренебрежении частотной зависимостью в формулах (10). Теперь мы обсудим, что нового вносят в дисперсию проводимостей инерционные эффекты или конечные массы носителей тока. Мы ввели инерционные массы носителей соотношениями $m_k = \Gamma_k e_k/\mu_k$. Эти соотношения можно использовать для оценки значений введенных постоянных $\Gamma_k$. Действительно, движение и ионных дефектов, и дефектов связей связано с движением протонов. Таким образом, в качестве нижней границы для массы дефектов можно было бы взять массу протона. Однако протон во льду и в воде не является свободным, а связан с ионами кислорода и другими протонами, что значительно увеличивает его инерционную массу. Если предположить, что она увеличивается в 20 раз по сравнению с массой протона и использовать максимальную подвижность носителей тока, то получаем оценку $\Gamma_k^{-1} \approx 6 \cdot 10^{14}\,\text{с}^{-1}$. Выше таких частот необходимо учитывать частотную зависимость парциальных проводимостей от частоты. Эта зависимость приводит к уменьшению действительных и мнимых частей парциальных проводимостей, что в результате приводит к уменьшению результирующих действительных проводимостей с возрастанием частоты как $\sim\omega^{-2}$. Это соответствует убыванию мнимой части диэлектрической проницаемости как $\sim\omega^{-3}$, т.е. интеграл $\int\limits_0^\infty \omega \,\mathrm{Im}\,\varepsilon(\omega) d\omega$ сходится на верхнем пределе. Таким образом устраняется нарушение правила сумм, характерное для обычной дебаевской зависимости. Следует, однако, заметить, что при использовании этого механизма уменьшения проводимости с ростом частоты для объяснения эксперимента следует учитывать, что в этой области уже существенны внутримолекулярные колебания и, возможно, электронные степени свободы.

Теперь обсудим более детально сравнение полученных результатов с экспериментом и с рядом других работ. Основная проблема такого сравнения заключается в том, что экспериментально проводимость при различных частотах измеряется различными методами. При этом остается неопределенность в относительных вкладах поперечной и продольной проводимостей. Если обозначить угол между направлением волнового вектора и направлением электрического поля как $\theta$, тогда электрическое поле имеет продольную и поперечную компоненты, пропорциональные $\cos\theta$, $\sin\theta$, и наблюдаемую действительную часть проводимости можно записать в виде:

$$\mathrm{Re}\,\sigma = \sigma^{\perp} \sin^2\theta + \sigma^{\parallel} \cos^2\theta, \tag{14}$$

$$\sigma^{\perp} = \mathrm{Re}\left(\frac{\tilde{\sigma}_s - i\omega\tilde{\tau}\tilde{\sigma}}{1 - i\omega\tilde{\tau}}\right),$$
$$\sigma^{\parallel} = \mathrm{Re}\left(\frac{\tilde{\sigma}_s - i\omega\tilde{\tau}\tilde{\sigma}}{1 - i\omega\bar{\tau} + 4\pi\bar{\sigma}\bar{\tau} - 4\pi\bar{\sigma}_s/i\omega}\right). \tag{15}$$

Так как два слагаемых в формуле (14) имеют сильно различающиеся характерные частоты выхода на ступеньку, то в целом $\mathrm{Re}\,\sigma(\omega)$ может иметь форму с двумя разделенными по частоте ступеньками, что показало исследование формулы в предельных случаях. Более точные результаты можно получить, используя формулу (14) для расчета действительных частей проводимости при произвольных значениях параметров. Примеры таких расчетов приведены на рис. 1–4. Значения параметров выбраны согласно работам [7, 11, 13] и приведены в подписях к этим рисункам. Из приведенных графиков видно, что полученные формулы дают правильные по порядку величин значения низкочастотных и высокочастотных проводимостей [17–19, 22, 23]. Они отражают различие в характерных временах для поперечной и продольной проводимости, а также уменьшение проводимости при самых высоких частотах. Все перечисленное качественно согласуется с экспериментальными результатами. Более детальная информация, т.е. изменение действительной части проводимости в зависимости от значений параметров, может быть легко получена из численного анализа формул (14), (15) модификацией исходных параметров.

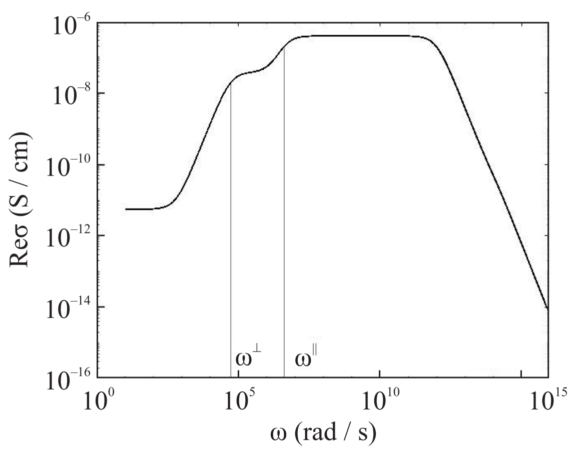


Рис. 1. Действительная часть проводимости льда как функция частоты при значениях параметров: $\sigma_{1,2,3,4} = 1.71 \cdot 10^{-11}$, $5.14 \cdot 10^{-12}$, 0.00, $3.97 \cdot 10^{-7}$ См/см, $\Phi = 4.8 \cdot 10^{-30}$ Дж·м, $\Gamma_{1,2,3,4} = 10^{-14}$, $10^{-14}$, $10^{-12}$ с, $e_1 = 9.92 \cdot 10^{-20}$, $e_3 = 6.08 \cdot 10^{-20}$ Кл, $\theta = \pi/10$

Интересно, что для воды соотношение между характерными частотами для поперечной и продольной проводимости, равное $\omega^{\parallel}/\omega^{\perp} \sim 10^2$, согласуется с экспериментом даже количественно. Однако для льда экспериментальное значение этого параметра около $10^5$, что резко отличается от теоретического значения. Несмотря на то, что теоретическое значение этого параметра может быть значительно увеличено понижением температуры и/или увеличением эффективного заряда $e_3$, см. вторую формулу (13), расхождение с экспериментом все же остается. Более вероятно, это расхождение можно объяснить тем, что при измерении проводимости льда, в отличие от измерения для воды, условия таковы, что $\cos^2\theta \approx 0$, и вклад продольной проводимости почти отсутству-

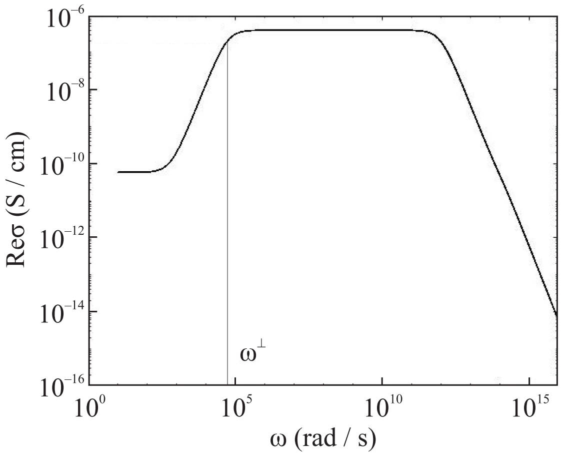


Рис. 2. Действительная часть проводимости льда как функция частоты при значениях параметров: те же значения параметров, что и на рис. 1, за исключением замены $\theta = \pi/10 \to \theta = \pi/2$

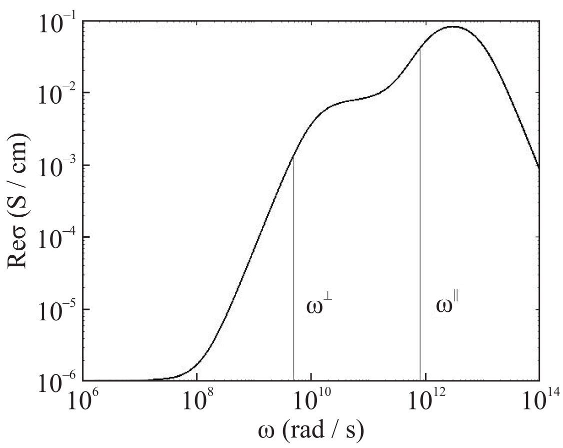


Рис. 3. Действительная часть проводимости воды как функция частоты при значениях параметров: $\sigma_{1,2,3,4} = 3.26 \cdot 10^{-6},\ 9.79 \cdot 10^{-7},\ 0.00,\ 8.23 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\Phi = 4.8 \cdot 10^{-30}$ Дж·м, $\Gamma_{1,2,3,4} = 10^{-14},\ 10^{-14},\ 10^{-14}$ с, $10^{-13}$ с, $e_1 = 9.92 \cdot 10^{-20}$, $e_3 = 6.08 \cdot 10^{-20}$ Кл, $\theta = \pi/10$

ет. Но тогда отсутствует и вторая ступенька из-за вклада продольной проводимости (см. рис. 2). Тогда второе возрастание проводимости в экспериментальной кривой для льда должно быть связано с другими причинами, например, с молекулярными колебаниями. Также заметим, что наша модель не учитывает вклада внутримолекулярных и электронных степеней свободы, которые возникают в области частот выше нескольких ТГц, которые следует учитывать при количественном согласии с экспериментом.

Сделаем несколько замечаний о расчетах проводимости льда и воды другими методами. К их числу относятся прежде всего методы численного моделирования, основанные на первых принципах. Эти методы очень информативны для расчета таких ха-

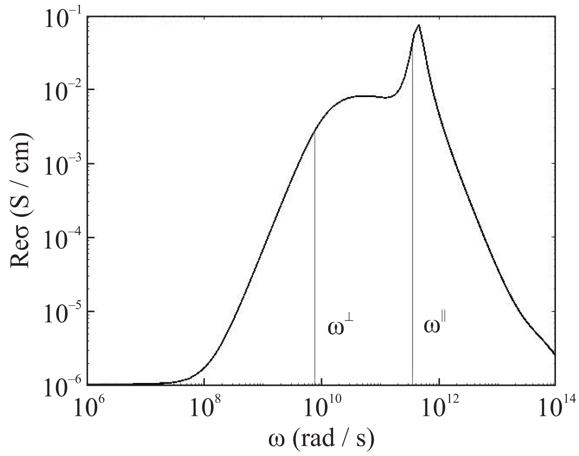


Рис. 4. Действительная часть проводимости воды: как функция частоты при значениях параметров: те же значения параметров, что и на рис. 3, за исключением замены $\Gamma_4 = 10^{-13} \to \Gamma_4 = 5 \cdot 10^{-12}$ с

рактеристик, как парциальные проводимости, но не дают частотной зависимости, различия между поперечной и продольной проводимостями, и не позволяют выявить наличия аналогов плазменных колебаний. Тем не менее, такие численные методы очень полезны и информативны [24–26]. Другая группа теоретических методов основана на рассмотрении движения протонов по аналогии с движением зарядов в простых жидкостях или в плазме. Фактически, они пренебрегают структурой водородных связей, которая существует во льду, и которая в значительной мере сохраняется даже в воде [27–29]. При таком подходе для описания особенностей зависимости проводимости от частоты даже при частотах ниже частот внутримолекулярных колебаний приходится вводить дополнительные предположения о существовании модельных осцилляторов, происхождение которых неизвестно. Кроме того, введение дополнительных модельных осцилляторов не устраняет принципиального недостатка теории Дебая, состоящего в нарушении правила сумм или в отсутствии инерционных эффектов. В отличие от этого, наш метод, фактически, является расширением теории Жаккара для описания протонной проводимости, и он полностью учитывает существование тетраэдрической структуры водородных связей во льду и в воде, устраняет нарушение правила сумм и позволяет предсказать существование плазменных колебаний в протонной системе льда и воды.

**5. Финансирование работы.** Работа финансировалась за счет бюджета Института физики твердого тела Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руковод-

ство данным конкретным исследованием получено не было.

**6. Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.


1. J. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933); DOI: 10.1063/1.1749327.
2. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935); DOI: 10.1021/ja01315a102.
3. W. F. Giauque and J. W. Stout, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936); DOI: 10.1021/ja01298a023.
4. I. A. Ryzhkin, Solid State Commun. **52**, 49 (1984); DOI: 10.1016/0038-1098(84)90716-6.
5. N. Bjerrum, Kongelige Videns. Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser **11**, 1 (1951); DOI: 10.1126/science.115.2989.385.
6. H. Granicher, C. Jaccard, P. Sherrer, and A. Steinemann, Discussion of the Faraday Society **23**, 50 (1957); DOI: 10.1039/DF9572300050.
7. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, NY (1999).
8. C. Jaccard, Phys. Kondens. Materie **3**, 99 (1964); DOI: 10.1007/BF02422356.
9. M. Hubmann, Z. Physik B **32**, 127 (1979); DOI: 10.1007/BF01320109.
10. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, J. Phys. Chem. A **115**, 6202 (2011); DOI: 10.1021/jp1114288.
11. A. V. Klyuev, I. A. Ryzhkin, and M. I. Ryzhkin, JETP Lett. **100**, 604 (2014); DOI: 10.1134/S0021364014210073.
12. V. G. Artemov and A. A. Volkov, Ferroelectrics **466**, 158 (2014); DOI: 10.1080/00150193.2014.895216.
13. V. G. Artemov, I. A. Ryzhkin, and V. V. Sinitsyn, JETP Lett. **102**, 41 (2015); DOI: 10.1134/S0021364015130020.
14. Y. Onodera, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4104 (1993); DOI: 10.1143/JPSJ.62.4104.
15. N. P. Armitage, Physica B: Physics of Condensed Matter **536**, 353 (2018); DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.017.
16. М. И. Рыжкин, И. А. Рыжкин, Письма в ЖЭТФ **121**, 137 (2025); DOI: 10.31857/S0370274X25010208.
17. A. A. Volkov, V. G. Artemov, A. A. Volkov Jr, and N. N. Sysoev, Journal of Molecular Liquids **248**, 564 (2017); DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.071.
18. A. A. Volkov, A. A. Vasin, and A. A. Volkov Jr, Ferroelectrics **538**, 83 (2019); DOI: 10.1080/00150193.2019.1569989.
19. V. G. Artemov, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 8067 (2019); DOI: 10.1039/C9CP00257J.
20. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 395 (1997); DOI: 10.1088/0953-8984/9/2/008.
21. M. I. Ryzhkin, I. F. Ryzhkin, and S. T. Bramwell, EPL **104**, 37005 (2013); DOI: 10.1209/0295-5075/104/37005.
22. W. J. Ellison, J. Phys. Chem. Ref. Data **36**, 1 (2007); DOI: 10.1063/1.2360986.
23. N. Agmon, J. Phys. Chem. **100**, 1072 (1996); DOI: 10.1021/jp9516295.
24. M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, J. Phys. Chem. **99**, 5749 (1995); DOI: 10.1021/J100016A003.
25. U. W. Schmitt and G. A. Voth, J. Chem. Phys. **111**, 9361 (1999); DOI: 10.1063/1.480032.
26. L. G. MacDowell and C. Vega, J. Phys. Chem. B **114**, 6089 (2010); DOI: 10.1021/jp100167y.
27. F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise, Vol. 1: The Physics and Physical Chemistry of Water*, Springer (1995).
28. J. L. Finney, Philos. Trans. R. Soc. London B **359**, 1145 (2004); DOI: 10.1098/rstb.2004.1495.
29. J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, S. T. Robert, A. Tockmakoff, and P. L. Geissler, PNAS **102**, 13019 (2005); DOI: 10.1073pnas.0505125102.