

## О природе вкладов в энтропию полинговского льда

Т.В. Локотош, О.М. Горун

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова  
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина  
E-mail: mnp@uk2.net*

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2001 г., после переработки 13 сентября 2002 г.

Проведен расчет энтропии и корреляционных функций полинговского льда — модели, в которой энергия микросостояний может принимать только два значения: нуль или бесконечность. Центральный пункт предложенного подхода — использование канонического разложения термодинамических функций по неприводимым многочастичным корреляциям. Сформулированы правила редукции, которые устанавливают связь между корреляционными функциями системы порядков  $1, \dots, k-1$  с корреляционной функцией  $k$ -го порядка. Последняя рассчитывается на основе предположения о равной вероятности всех разрешенных конфигураций компактной группы  $k$  частиц и условия нормировки. Порядок приближения определяется тем количеством частиц  $k$ , корреляции между состояниями которых учитываются. Показано, что значения энтропии плоского полинговского льда с ростом  $k$  немонотонно сходятся к ее точному значению, полученному Е. Либом. Наилучшее соответствие отвечает тем приближениям, в которых группа  $k$  частиц имеет симметрию решетки и содержит замкнутые контуры водородных связей. Метод может быть расширен на произвольные решеточные системы.

Проведено розрахунок ентропії та кореляційних функцій полінговського льоду — моделі, в якій енергія мікростанів може приймати тільки два значення: нуль або нескінченність. Центральним пунктом запропонованого підходу є використання канонічного розкладу термодинамічних функцій по незвідних багаточастинкових кореляціях. Сформульовано правила редукції, які встановлюють зв'язок між кореляційними функціями системи порядків  $1, \dots, k-1$  з кореляційною функцією  $k$ -го порядку. Остання розраховується на основі припущення про рівну ймовірність всіх дозволених конфігурацій компактної групи з  $k$  частинок та умови нормування. Порядок наближення визначається тією кількістю частинок  $k$ , кореляції між станами яких приймаються до уваги. Показано, що значення ентропії плоского полінговського льоду з ростом  $k$  немонотонно збігаються до її точного значення, отриманого Е. Лібом. Найкраща узгодженість відповідає тим наближенням, в яких група  $k$  частинок має симетрію ґратки та містить замкнені контури водневих зв'язків. Метод може бути розширений на довільні ґраткові системи.

PACS: 65.50.+m

### Введение

Вода в жидком и твердом состояниях — уникальное вещество по числу аномалий поведения [1–3]. Так, обычный лед  $I_h$  не является кристаллом в точном смысле этого слова, так как, будучи упорядоченным по расположениям центров масс молекул, он полностью разупорядочен по расположениям протонов на линиях водородной связи [4,5]. При понижении температуры самопроизвольный переход в упорядоченное состояние, как того требует третий закон термодинамики, не происходит — гек-

сагональный лед при температурах  $T < T_*$ , где  $T_* \approx 70$  К — температура равновесного фазового перехода [2,3], остается в метастабильном протонно-разупорядоченном состоянии. В то же время для льда с кубической объемно-центрированной решеткой переход в состояние упорядочения происходит без затруднений [6].

Важной характеристикой гексагонального льда является его остаточная энтропия. Расчеты по данным калориметрических измерений показали, что лед  $I_h$  обладает большей остаточной энтропией  $\Delta s_{\text{res}} \approx (0,566 \pm 0,032) \cdot 10^{-23}$  Дж/К на молекулу

[7]. Это значение близко к числу  $k_B \ln(3/2)$ , полученному Полингом в 1935 году [4] в рамках простой модели неупорядоченного льда и приближении среднего поля для пар соседних молекул. Такое совпадение стимулировало появление ряда работ [8,9], посвященных теоретическому расчету остаточной энтропии льда. Новый всплеск интереса к расчету остаточной энтропии возник в конце 60-х — начале 70-х годов [10–13] и был обусловлен не уточнением модели Полинга, а интенсивным развитием общих математических методов статистической физики. Поэтому расчету остаточной энтропии полинговского льда посвящено существенно больше теоретических работ, чем проблеме определения основного состояния гексагонального льда или объяснению отрицательного коэффициента теплового расширения льда при азотных температурах. В работе Либа [14] было найдено точное значение энтропии «плоского льда» на квадратной решетке, которое, подобно полинговскому приближению, имело замечательно простой вид:  $s_L = (3/2) \ln(4/3) \approx 0,4314$  (в единицах  $k_B$ ). К сожалению, обобщить матричный метод Либа на решетки другого типа пока не удается. Наличие точного решения в дальнейшем позволяло судить об адекватности и скорости сходимости тех или иных статистических подходов, которые использовали для решения этой задачи. Охарактеризуем вкратце эти подходы.

Наиболее распространенным для расчета энтропии полинговского льда является диаграммный метод [10,12,13], соответствующий формальному разложению энтропии в ряд по степеням  $1/3$ . Конкретные расчеты энтропии льда для решеток трех типов — плоской квадратной, кубической границентрированной и гексагональной — выполнены с точностью до двенадцатого порядка теории возмущения. Вместе с тем необходимо отметить, что статсумма и корреляционные функции (КФ) представляются диаграммами разного типа [15], поэтому трудно указать тип корреляций, ответственных за появление того или иного вклада в статсумму.

В методе ансамблей псевдочастиц Кикучи [8] термодинамические потенциалы и КФ рассчитываются самосогласованным образом. Однако процедура исключения несовместимых состояний псевдочастиц является чрезвычайно громоздкой. Хотя метод позволяет в принципе правильно учесть корреляции между состояниями сколь угодно удаленных молекул при произвольном характере взаимодействия в системе, реально удается рассчитать только вклады в термодинамические функции, обусловленные корреляциями ближайших и следующих за ближайшими соседей. Это приближение

было использовано и при расчете остаточной энтропии полинговского льда (см. [8]).

В силу сказанного представляется целесообразным дальнейшее развитие корреляционных методов для построения термодинамических потенциалов.

Цель настоящей работы — расчет объемной энтропии полинговского льда в рамках статистического метода, основанного на согласованном учете вкладов неприводимых корреляций, играющих определяющую роль в системах с сильными водородными (остронаправленными) связями. Идея этого метода возникла в работах Д. Рюэля [16], однако ни в них, ни впоследствии эта идея не получила должного развития.

Предлагаемый подход исходит из: а) разложения энтропии в ряд по многочастичным корреляционным функциям; б) преобразования отрезка ряда на основе правил редукции (соотношений между многочастичными вероятностями); в) утверждения о равной вероятности всех разрешенных состояний  $k$ -частичного кластера; г) согласованного расчета корреляционных функций, порядок которых меньше числа частиц кластера  $k$ . Число  $k$  определяет порядок теории возмущения. Конкретные вычисления проделаны для случаев простой квадратной и трехмерной гексагональной решеток. Сравнение с результатами, полученными ранее в рамках других подходов, свидетельствует о хорошей сходимости ряда для энтропии.

Необходимо подчеркнуть, что существует весома причина возврата к задаче об энтропии полинговского льда. Это — проблема описания структуры и свойств аморфных и сильновязких состояний воды, в которых определяющую роль играют многочастичные кластеры. Предлагаемый нами метод неприводимых многочастичных корреляций является адекватным инструментом для построения уравнения состояния кластеризованных систем. Кроме того, модель переохлажденной воды гораздо естественнее построить как расширение полинговской модели льда, а не как расширение модели жидкость — пар, стандартно используемое для этой цели.

## 1. Полинговская модель протонно-разупорядоченного льда

Известно, что основной особенностью жидкой воды и льдов является существование бесконечной сетки водородных связей, регулярной во льду и не регулярной в жидкой фазе. Это обусловлено строением молекулы воды, имеющей по два резко выраженных максимума плотности положительного и отрицательного зарядов, направления на которые от кислородного атома имеют практически тетраэд-

рическую координацию. Во льду каждая молекула воды образует четыре водородные связи. Во всех модификациях льда водородные связи близки к линейным, т.е. таким, в которых протоны расположены практически на линии, соединяющей два соседних кислородных атома.

Разрешенные расположения протонов можно описать правилами Бернала—Фаулера [17]: 1) вблизи каждого кислородного атома находятся два атома водорода; 2) на каждой связи расположен один и только один протон. Нарушения этих правил отождествляются с дефектами. Правила Бернала—Фаулера не фиксируют однозначно положения протонов в системе, или, что то же самое, ориентации молекул воды [4]. Однако, как было отмечено выше, переход в протонно-упорядоченное состояние, отвечающее минимуму энергии, из-за малой скорости конверсии происходит в течение десятков тысяч лет. Поэтому остаточная энтропия льда вблизи абсолютного нуля практически совпадает с энтропией протонного беспорядка вблизи точки плавления льда. Вклады либрон-фононных колебаний в  $\Delta s_{\text{res}}$  играют подчиненную роль и ими можно пренебречь [18]. Следующее упрощение расчетов связано с тем, что энергия мультипольных взаимодействий намного меньше не только энергии водородной связи молекул, но и тепловой энергии в точке плавления ( $k_B T_{\text{melt}}$ ). Это означает, что энергии всех бернал-фаулеровских конфигураций при расчете энтропии льда в первом приближении можно считать одинаковыми. Именно такое допущение было положено Полингом в основу модели протонно-неупорядоченного льда. Отметим основные приближения, позволившие Полингу оценить энтропию льда в рамках предложенной им модели.

Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  образует четыре водородные связи с ее ближайшими соседями, так что два ее протона можно шестью способами расположить на четырех линиях связи (см. рис. 1,а). Поскольку число связей в кристалле вдвое больше числа молекул, то две связи молекулы можно формально считать «закрепленными» за ней, а две другие — за соседними молекулами. Вероятность обнаружения (или отсутствия) протонов на каждой из связей равна  $1/2$ . Соответственно, вероятность того, что две связи, относящиеся к соседним молекулам, допускают данную ориентацию выделенной молекулы (или, что то же самое, расположение ее протонов), равна  $(1/2)^2$ . Таким образом, число состояний  $\omega$  и энтропия  $s$  в расчете на молекулу принимают следующие приближенные значения:

$$\omega \approx \frac{3}{2}, \quad s = \ln \omega \approx \frac{3}{2} \approx 0,405 \quad (\text{в единицах } k_B). \quad (1)$$

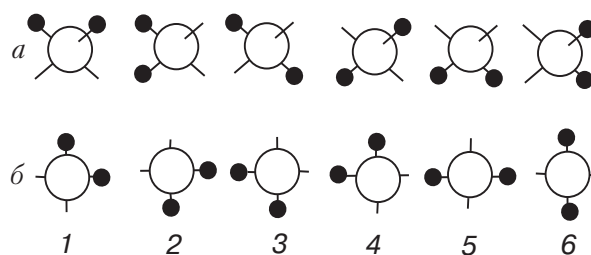


Рис. 1. Шесть возможных способов расположения двух протонов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на образуемых ею водородных связях в трехмерном (а) и плоском (б) случаях. Цифры 1–6 нумеруют состояния молекулы, отвечающие различным расположениям протонов.

Эти же значения как нулевое приближение были позже получены Слэтером в рамках другого подхода [9].

Как видим, результат Полинга определяется только локальными свойствами сетки водородных связей, одинаковыми для всех льдов, и соответствует ситуации, когда сочлененные водородными связями молекулы образуют дерево Кэлли. Уточнения формулы (1) связаны, в первую очередь, с учетом корреляций между состояниями удаленных молекул и зависимости энтропии протонного беспорядка от топологических свойств сетки водородных связей, определяемых типом кристаллической решетки [13] (даже в модели Полинга).

Дополнительной причиной привлекательности полинговской модели является возможность построения на ее основе модели «плоского льда». Фактически это связано только с отказом от требования тетраэдрической координации водородных связей, образуемых каждой молекулой (рис. 1,б). В приближении Полинга это обстоятельство, как уже было отмечено, не является существенным и явно не используется.

## 2. Построение корреляционных функций для систем с жесткими правилами запрета

В случае полинговского льда мы имеем дело со специфической системой с жесткими правилами запрета (СЖПЗ). Под СЖПЗ мы будем понимать модельные системы, в которых энергия микросостояния может принимать только два значения — нуль или бесконечность. Другими примерами СЖПЗ могут служить твердые сферы (диски), длинная полимерная самонепересекающаяся цепочка, идеальный решеточный раствор таких цепочек (задача Флори—Хаггинса). Изучение статистических свойств СЖПЗ важно, поскольку последние могут рассматриваться как приемлемые нулевые приближения для реальных систем.

В полинговском льду энергии всех бернал-фаулеровских конфигураций одинаковы и принимаются равными нулю, а энергии конфигураций, содержащих бьеррумовские дефекты, — бесконечности. Состояния с бесконечной энергией трактуются как запрещенные, поэтому полная энергия системы равна нулю. Нетривиальной термодинамической характеристикой СЖПЗ является энтропия.

Энтропия системы  $N$  частиц выражается через ее функцию распределения  $\rho_N(\{\xi_i\})$ :

$$S = - \sum_i \sum_{\xi_i} \rho_N(\{\xi_i\}) \ln \rho_N(\{\xi_i\}), \quad (2)$$

где  $\{\xi_i\}$  — полный набор переменных, однозначно определяющих микроскопическое состояние системы, а индекс  $i$  нумерует узлы решетки.

Физически очевидно, что большая часть информации о состоянии системы содержится уже в младших корреляционных функциях  $\rho_1(\xi_i)$ ,  $\rho_2(\xi_i, \xi_j)$  и т.п., которые связаны с  $\rho_N(\{\xi_i\})$  известными соотношениями. С учетом этого выражение для энтропии целесообразно представить в виде ряда (см. [19]):

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots, \quad (3)$$

$$S_1 = - \sum_i \sum_{\xi_i} \rho_1(\xi_i) \ln \rho_1(\xi_i) = -N \sum_{\xi_1} \rho_1(\xi_1) \ln \rho_1(\xi_1),$$

$$S_2 = - \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\xi_i, \xi_j} \rho_2(\xi_i, \xi_j) \ln \frac{\rho_2(\xi_i, \xi_j)}{\rho_1(\xi_i) \rho_1(\xi_j)},$$

$$S_3 = - \sum_{\langle ijk \rangle} \sum_{\xi_i, \xi_j, \xi_k} \rho_3(\xi_i, \xi_j, \xi_k) \times \ln \frac{\rho_3(\xi_i, \xi_j, \xi_k) \rho_1(\xi_i) \rho_1(\xi_j) \rho_1(\xi_k)}{\rho_2(\xi_i, \xi_k) \rho_2(\xi_i, \xi_j) \rho_2(\xi_j, \xi_k)}, \quad (4)$$

в котором символы  $\langle ij \rangle$ ,  $\langle ijk \rangle$ , ... обозначают все возможные выборки пар, троек и т.п. частиц. Ряд (3) является разложением энтропии по неприводимым многочастичным корреляциям.

Смысл термина «неприводимый» проще всего проиллюстрировать на примере совокупности трех частиц. Если состояние одной из них ( $k$ ) статистически не зависит от состояний двух других частиц, то  $\rho_3(ijk)$  распадается на произведение  $\rho_2(ij) \rho_1(k)$ , а бинарная КФ типа  $\rho_2(ik)$  на произведение  $\rho_1(i) \rho_1(k)$ . Как результат, выражение под знаком логарифма в формуле для  $S_3$  обратится в единицу, а соответствующий вклад в энтропию — в нуль. Хотя никакая подгруппа в системе взаимодействующих частиц не является в точности статистически независимой, принцип ослабления корреляций [20] позво-

ляет утверждать, что с ростом расстояния между всевозможными парами частиц в подгруппе неприводимые корреляции между их состояниями быстро ослабевают и соответствующие вклады в энтропию стремятся к нулю.

Рассмотрим приближение, в котором ряд (3) обрывается на  $k$ -м члене. Иными словами, мы будем пренебрегать всеми неприводимыми корреляционными эффектами выше  $k$ -го порядка. Обсудим более детально характер различных вкладов в  $k$ -й член ряда (3). Все возможные выборки  $k$  частиц могут быть разделены на связные и несвязные. В связанной выборке любые две молекулы можно соединить ломаными, образованными ребрами решетки, которые проходят только через узлы самой выборки. Далее, на множестве связных  $k$ -выборок всегда можно выделить наиболее компактную конфигурацию (т.е. конфигурацию, диаметр которой минимален).

С физической точки зрения основную роль играют вклады компактных конфигураций  $k$  частиц. Для таких конфигураций поведение  $k$ -частичной КФ определяется, главным образом, взаимодействиями, имеющими место внутри самой выборки (назовем ее  $k$ -кластером). В этом случае  $\rho_k^{(k)}(\dots)$  (верхний индекс здесь и далее будет означать порядок приближения) может быть построена непосредственно из «первых принципов». В частности, в СЖПЗ для определения старшей КФ может быть применен принцип равной вероятности всех разрешенных конфигураций  $k$ -кластера. Все младшие КФ,  $m < k$ , определяются на основе старшей с помощью строгих соотношений редукции.

Формула для расчета приближенного значения энтропии  $S^{(k)}$  при различных значениях  $k$  может быть представлена в виде

$$S^{(k)} = S_1^{(k)} + S_2^{(k)} + S_3^{(k)} + \dots + S_k^{(k)}, \quad (5)$$

где  $S_m^{(k)}$  — сумма неприводимых вкладов по всем возможным выборкам  $m$  частиц, принадлежащих компактному  $k$ -кластеру. При возрастании  $k$  значение  $S^{(k)}$  стремится к пределу, который естественно совпадает с энтропией системы.

Сформулированный подход является внутренне согласованным, так как мы пренебрегаем неприводимыми корреляционными эффектами выше  $k$ -го как при обрыве ряда (3) для энтропии, так и при определении старшей корреляционной функции. Заметим, что согласованность является следствием того, что отобраны только компактные конфигурации. В некомпактных же группах частиц корреляции носят не столько прямой (энергетический) характер, сколько опосредованный корреляциями с молекулами, не принадлежащими выборке. Стар-

шая КФ такой выборки должна определяться КФ более высокого порядка.

Оптимальное значение  $k$  зависит от специфики межчастичных взаимодействий. Для полинговского льда и других СЖПЗ  $k$  должно быть больше единицы. Это связано с тем, что одночастичное приближение (фактически приближение среднего поля) неприемлемо, так как в нем невозможно учесть правила запрета. Из физических соображений следует, что наилучшие приближения для КФ и энтропии должны получаться при значениях  $k$ , которым соответствуют кластеры с симметрией, совпадающей с точечной симметрией решетки. Для квадратной решетки этому требованию удовлетворяют кластеры с  $k = 4, 5, 9, \dots$ , имеющие форму квадрата ( $k = 4, 9$ ) и «крестовины» ( $k = 5$ ) (см. ниже). Требования компактности и симметрии не зависят от специфики взаимодействий. В случае систем с водородными связями дополнительным фактором, влияющим на точность расчетов, является наличие в кластере замкнутых контуров водородных связей. В частности, в 4- и 9-частичных кластерах все контуры водородных связей замкнуты, в 5-частичном кластере замкнутые контуры отсутствуют. Ведущая роль кластеров с замкнутыми водородными связями объясняется тем, что они наиболее полно учитывают многочастичные корреляции.

В системах с сильным анизотропным взаимодействием, в которых могут возникать микронеоднородные структуры, величина  $k$  должна быть согласована с размером области неоднородности.

Энтропия  $S^{(k)}$  полинговского льда будет принимать максимальное значение в случае, если все разрешенные состояния  $k$ -кластера считать равновероятными [20]. Таким образом, для СЖПЗ принцип максимальной энтропии позволяет  $k$ -частичную корреляционную функцию системы аппроксимировать выражением

$$\rho_k^{(k)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) = \begin{cases} 1/P_k & \text{для допустимых состояний,} \\ 0 & \text{для недопустимых состояний,} \end{cases} \quad (6)$$

где  $P_k = \sum_{\xi_1, \dots, \xi_k} \Delta(0, \varepsilon(\xi_1, \dots, \xi_k))$  — число допустимых состояний компактной группы  $k$  молекул. Здесь  $\Delta(0, \varepsilon)$  — дельта-символ Кронекера. Верхний индекс в  $\rho_m^{(k)}$  обозначает порядок приближения, нижний — порядок КФ.

Рассмотрим способ нахождения значений младших КФ  $k$ -кластера на конкретном примере, когда  $k = 5$ . На плоской квадратной решетке в пятичастичном приближении наиболее компактному расположе-

нию молекул соответствует ситуация, когда центральная молекула (см. рис. 2) рассматривается вместе с четырьмя ее ближайшими соседями (конфигурация «крестовина»). Полное число различных состояний 5-кластера равно  $P_5 = 6 \cdot 3^4$ . Найдем, в частности, КФ  $\rho_2^{(5)}$  молекул, лежащих в противоположных вершинах минимального квадрата. Из двух возможных вариантов расположения вершин выберем тот, который соответствует орту  $\mathbf{n}_0$  на рис. 2. Пусть молекула в нижнем правом углу квадрата находится в состоянии, обозначенном на рис. 1 номером 1, а в верхнем левом углу — в состоянии 4.

В «крестовине» две пары молекул (1, 2 и 1', 2') расположены требуемым образом. При расчете  $\rho_2^{(5)}(1, 4)$  обе эти пары должны учитываться равноправно. Число состояний 5-кластера, в котором молекулы 1 и 2 находятся в состояниях 1 и 4, равно  $P_{12}(1, 4) = 9$ . В то же время для молекул 1' и 2' это число равно  $P_{1'2'}(1, 4) = 18$ . Такое различие объясняется разным числом разрешенных состояний центральной молекулы 0 при заданных состояниях молекул в указанных вершинах квадрата. Поэтому  $\rho_2^{(5)}(1, 4)$ , определяемое как отношение числа «благоприятных исходов» к их полному числу, оказывается равным

$$\rho_2^{(5)}(1, 4) = \frac{P_{12}(1, 4) + P_{1'2'}(1, 4)}{2P_5} = \frac{1}{36}.$$

Можно убедиться, что это же значение КФ  $\rho_2^{(5)}$  для пар молекул, расположенных указанным выше образом, принимает в 16-ти состояниях пары из 36-ти возможных. В 10-ти состояниях  $\rho_2^{(5)} = 1/27$  и в оставшихся 10-ти состояниях —  $1/54$ .

Подобный метод расчета КФ может быть применен и для всех других групп молекул,  $m < 5$ , пятичастичного кластера, а также и в общем случае. Его основной особенностью является определение всех

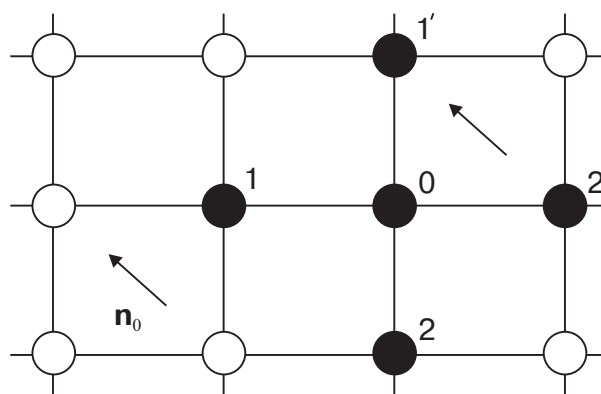


Рис. 2. Пятичастичный кластер («крестовина»). В него входят две пары молекул, соединенных горизонтальными водородными связями (1–0 и 0–2') и две эквивалентные пары соседей (1–2 и 1'–2'), следующих за ближайшими.

КФ  $\rho_m^{(k)}(\dots)$ ,  $m < k$ , по КФ  $\rho_k^{(k)}$  кластера в целом. Соотношения между  $\rho_m^{(k)}$ ,  $m < k$ , и  $\rho_k^{(k)}$  имеют смысл правил редукции.

Важно отметить, что эти правила редукции имеют существенно другой характер по сравнению со стандартными соотношениями

$$\rho_{k-1}(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}) = \sum_{\xi_k} \rho_k(\xi_1, \dots, \xi_k) \quad (7)$$

для точных КФ системы. Действительно, из (7) следует, что

$$\rho_{k-2}(\xi_1, \dots, \xi_{k-2}) = \sum_{\xi_{k-1}, \xi_k} \rho_k(\xi_1, \dots, \xi_k).$$

В нашем подходе связь между КФ  $\rho_{k-1}^{(k)}$  и  $\rho_k^{(k)}$  определяется формулой, подобной (7):

$$\rho_{k-1}^{(k)}(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}) = \sum_{\xi_k} \rho_k^{(k)}(\xi_1, \dots, \xi_k),$$

но соотношение

$$\rho_{k-2}^{(k)}(\xi_1, \dots, \xi_{k-2}) = \sum_{\xi_{k-1}, \xi_k} \rho_k^{(k)}(\xi_1, \dots, \xi_k)$$

становится уже неверным. Это связано с тем, что дополнить подгруппу  $(k-1)$  частиц одной частицей до компактного  $k$ -кластера ( $k \sim 10$ ) возможно только одним способом. В то же время получить  $k$ -частичный кластер добавлением двух частиц к подгруппе  $(k-2)$  частиц допустимо уже несколькими способами. При построении  $\rho_{k-2}^{(k)}$  все эти возможности должны быть учтены. Такой способ расчета  $\rho_{k-2}^{(k)}$  оказывается полностью согласованным с вероятностным смыслом КФ. Сказанное относится также ко всем младшим корреляционным функциям.

При полном учете всех возможных корреляций в ансамбле  $N \sim 10^{23}$  частиц подобные проблемы не возникают и соотношение (7) имеет место.

### 3. Расчет энтропии «плоского» льда в различных приближениях по неприводимым корреляционным функциям

Особенности расчета объемной энтропии полинговского льда в методе разложения в ряд по неприводимым КФ удобнее всего рассмотреть на простейшем примере плоского льда.

С учетом физической эквивалентности всех узлов решетки одночастичный вклад в энтропию в расчете на один узел определяется формулой

$$s_1^{(1)} = - \sum_{\xi_1} \rho_1^{(1)}(\xi_1) \ln \rho_1^{(1)}(\xi_1). \quad (8)$$

Молекула на узле может находиться в шести различных состояниях (см. рис. 1), которые в одночастичном приближении должны рассматриваться как равновероятные. Поэтому

$$\rho_1^{(1)}(\xi_1) = 1/6, \quad \xi = 1, \dots, 6 \quad (9)$$

и

$$s^{(1)} = \tilde{s}_1^{(1)} = \ln 6 \approx 1,792. \quad (10)$$

Это значение энтропии более чем вчетверо превышает точное [14], так как в одночастичном приближении не учитываются запреты на состояния пар водородно-связанных молекул.

В двухчастичном приближении мы должны рассмотреть пары ближайших соседей. При любом состоянии первой молекулы пары вторая может находиться только в трех из шести возможных состояний. Таким образом, из 36-ти состояний пары разрешенными являются только 18, так что

$$\rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} 1/18 & \text{для допустимых состояний,} \\ 0 & \text{для недопустимых состояний.} \end{cases} \quad (11)$$

Одночастичные вероятности  $\rho_1^{(2)}(\xi)$ , как легко видеть, в двухчастичном приближении остаются такими же, как и в одночастичном.

Учитывая правила редукции, эквивалентность всех пар молекул, а также то, что число пар ближайших соседей вдвое превышает число узлов решетки, энтропию в расчете на молекулу в двухчастичном приближении (см. формулы (4)) можно представить в виде

$$s^{(2)} = 2\tilde{s}_2^{(2)} - 3\tilde{s}_1^{(2)}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{s}_1^{(2)} = s_1^{(1)}, \quad \tilde{s}_2^{(2)} = - \sum_{\xi_1, \xi_2} \rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2) \ln \rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2).$$

Подставляя (9) и (11) в выражения для  $\tilde{s}_1^{(2)}$  и  $\tilde{s}_2^{(2)}$ , получаем  $\tilde{s}_2^{(2)} = \ln 18 \approx 2,8904$ ,  $\tilde{s}_1^{(2)} = \ln 6 \approx 1,7918$  и значение

$$s^{(2)} \approx 0,405, \quad (13)$$

совпадающее с результатом Полинга [4]. Оно несколько меньше точного значения [14]. Отметим, что в случае плоской квадратной решетки корреляции между всеми ближайшими соседями полностью учитываются только начиная с пятичастичного приближения.

Следующая поправка к значению энтропии обусловлена учетом корреляций в состояниях троек «взаимно-ближайших» молекул. Существуют два

физически различных типа таких конфигураций: 1) «уголок» — конфигурация, образуемая молекулами 1–0–1' на рис. 2, и 2) «отрезок» — три молекулы лежат на одной прямой, как молекулы 1–0–2' на рис. 2. В трехчастичном приближении такие конфигурации статистически эквивалентны. Учитывая, что число «уголков» вчетверо, а число «отрезков» вдвое превышает число узлов решетки, находим

$$s^{(3)} = 6\tilde{s}_3^{(3)} - 10\tilde{s}_2^{(3)} - 2\tilde{s}_2'^{(3)} + 7\tilde{s}_1^{(3)}, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{s}_3^{(3)} &= - \sum_{\xi_1, \xi_2, \xi_3} \rho_3^{(3)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \ln \rho_3^{(3)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3), \\ \tilde{s}_2^{(3)} &= - \sum_{\xi_1, \xi_2} \rho_2^{(3)}(\xi_1, \xi_2) \ln \rho_2^{(3)}(\xi_1, \xi_2). \end{aligned} \quad (15)$$

В  $\tilde{s}_3^{(3)}$  и  $\tilde{s}_2^{(3)}$  суммирование производится по состояниям частиц в «уголках» и «отрезках», штрихом обозначается парная КФ для водородно-несвязанных молекул в этих же конфигурациях.

Легко видеть, что в формуле (6)  $P_3 = 54$ ,  $\rho_1^{(3)}$ ,  $\rho_2^{(3)}$  имеют те же значения, что и в двухчастичном приближении. В то же время парная КФ  $\rho_2^{(3)}$  принимает для 18-ти ориентаций пары молекул значение  $1/54$ , а для 18-ти других ориентаций —  $1/27$ . В соответствии с этим

$$\begin{aligned} \tilde{s}_3^{(3)} &= \ln 54, \quad \tilde{s}_2^{(3)} = \ln 18, \\ \tilde{s}_2'^{(3)} &= \frac{1}{3} \ln 54 + \frac{2}{3} \ln 27, \quad \tilde{s}_1^{(3)} = \ln 6. \end{aligned}$$

Подставляя значения  $\tilde{s}_p^{(3)}$ ,  $p = 1, 2, 2', 3$  в формулу (14), получаем  $s^{(3)} \approx 0,519$ . Видим, что учет трехчастичных корреляций приводит к ухудшению согласия приближенного и точного значений энтропии.

Заметим, что в двух- и трехчастичных приближениях топологические свойства решетки роли не играют. Это объясняется отсутствием замкнутых контуров водородных связей в  $k$ -кластерах ( $k = 2, 3$ ). С иной ситуацией мы сталкиваемся в четырехчастичном приближении, в котором 4-кластер представляет собой 4 молекулы, расположенные в вершинах квадрата и образующие замкнутый контур связей.

При любом состоянии молекулы А (см. рис. 3) молекулы В и Д могут находиться в трех различных состояниях каждая. Однако в зависимости от состояний В и Д молекула С может находиться либо в одном, либо в двух состояниях. Простой расчет показывает, что  $P_4 = 82$ , так что вероятность каждого разрешенного состояния равна  $1/82$ . Если бы четыре молекулы образовывали незамкнутую цепочку трех связей, число состояний было бы равно  $6 \cdot 3^3$ . Другим важным следствием существования замкнутого

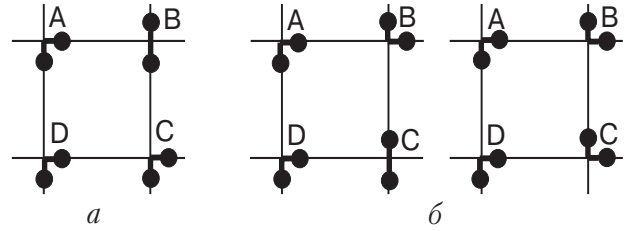


Рис. 3. Примеры конфигураций 4-кластера («квадрат»): состояния молекул А, В и Д однозначно определяют состояние молекулы С (а), для молекулы С допустимы две ориентации (б).

контура Н-связей является отличие одночастичных вероятностей  $\rho_1^{(4)}$  от  $1/6$ , а двухчастичных вероятностей для разрешенных состояний пар ближайших соседей от их значений в двух- и трехчастичном приближениях ( $\rho_2^{(2)} = \rho_2^{(3)} = 1/18$ ). Непосредственным расчетом легко убедиться, что предпочтительными являются состояния молекулы с протонами, лежащими на одной прямой, для которых  $\rho_1^{(4)} = 28/164$ . Состояния с протонами на перпендикулярных прямых, обозначенные на рис. 1 цифрами 1–4, встречаются реже:  $\rho_1^{(4)} = 27/164$ . Среди пяти физически неэквивалентных состояний пары наиболее распространена конфигурация, при которой протоны каждой из молекул лежат на одной прямой. Ее вероятность равна  $10/164$ .

В результате простых тождественных преобразований явное выражение для  $s^{(4)}$  принимает следующий вид:

$$s^{(4)} = \tilde{s}_4^{(4)} - 2\tilde{s}_2^{(4)} + \tilde{s}_1^{(4)}, \quad (16)$$

$$\tilde{s}_4^{(4)} = - \sum_{\xi_1, \dots, \xi_4} \rho_4^{(4)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) \ln \rho_4^{(4)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4). \quad (17)$$

Видно, что в  $s^{(4)}$  не входят ни трехчастичные КФ, ни парные КФ для состояний молекул, лежащих на диагоналях квадрата. Это объясняется тем, что различные 4-кластеры общим элементом имеют только пары ближайших молекул и отдельные молекулы. Последние принадлежат одновременно четырем 4-кластерам (рис. 4). Отметим, что выражение (16) полностью совпадает с результатом, полученным методом псевдоансамблей Кикучи [8], однако, в отличие от последнего, его вывод не требует ни громоздких рассуждений, ни сложных математических преобразований. Подставляя численные значения соответствующих КФ, получаем

$$\tilde{s}_4^{(4)} = \ln 82 \approx 4,4067,$$

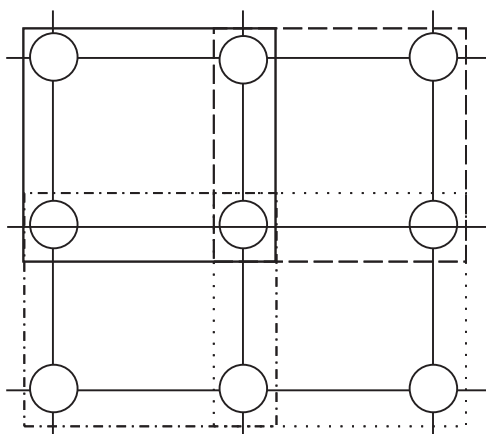


Рис. 4. Четыре смежных 4-кластера. Общие элементы: пары соседних молекул и отдельные молекулы (каждый узел принадлежит четырем кластерам).

$$\tilde{s}_2^{(4)} = \frac{15}{41} \ln \frac{82}{5} + \frac{18}{41} \ln \frac{164}{9} + \frac{8}{41} \ln \frac{41}{2} \approx 2,8871,$$

$$\tilde{s}_1^{(4)} = \frac{14}{41} \ln \frac{41}{7} + \frac{27}{41} \ln \frac{164}{27} \approx 1,7916.$$

Эти значения вместе с (16), приводят к оценке  $s^{(4)} \approx 0,424$ . Таким образом, учет конфигураций, образующих замкнутые контуры водородных связей, приводит к значительному улучшению результата. Кстати, последний практически согласуется со значением энтропии, найденным в [10–13] диаграммным методом.

В пятичастичном приближении 5-кластер имеет форму «крестовины» (см. рис. 2), а в 6-частичном – прямоугольника  $2 \times 1$ . Ясно, что, хотя качественно эти приближения сильно различаются, можно заранее предположить, что оба они не будут приводить к улучшению результата, получаемого в четырехчастичном приближении. Действительно, в случае «крестовины» отсутствуют замкнутые контуры водородных связей. В шестичастичном приближении мы имеем два типа замкнутых контуров, однако симметрия компактного кластера ниже симметрии решетки. Значения  $P_5$  и  $P_6$  соответственно равны  $6 \cdot 3^4$  и 374. Опуская промежуточные выкладки,

приведем окончательные результаты для энтропии в этих приближениях:

$$s^{(5)} = \tilde{s}_5^{(5)} - 2\tilde{s}_2^{(5)} - 2\tilde{s}_2^{(5')} + 4\tilde{s}_1^{(5)},$$

$$s^{(6)} = 2\tilde{s}_6^{(6)} - 3\tilde{s}_4^{(6)} - 2\tilde{s}_3^{(6)} + 4\tilde{s}_2^{(6)} - \tilde{s}_1^{(6)}, \quad (18)$$

где смысл обозначений очевиден из предыдущего. Учитывая численные значения

$$\tilde{s}_5^{(5)} = \ln 486 \approx 6,1862, \quad \tilde{s}_2^{(5)} = \ln 18 \approx 2,8904,$$

$$\tilde{s}_2^{(5)} \approx 3,5520, \quad \tilde{s}_1^{(5)} = \ln 6 \approx 1,7918,$$

находим  $s^{(5)} \approx 0,469$ . Аналогично, из

$$\tilde{s}_6^{(6)} = \ln 374 \approx 5,9243, \quad \tilde{s}_4^{(6)} \approx 4,4049, \quad \tilde{s}_3^{(6)} \approx 3,9820,$$

$$\tilde{s}_2^{(6)} \approx 2,8760, \quad \tilde{s}_1^{(6)} \approx 1,7915$$

следует  $s^{(6)} \approx 0,383$ .

Одночастичные вероятности в шестичастичном приближении  $\rho_1^{(6)}$  для эквивалентных состояний 1–4 и 5, 6 равны соответственно 0,164 и 0,172.

Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшее приближение соответствует ситуации, когда в компактный контур входят различные замкнутые контуры водородных связей и симметрии кластера и решетки совпадают. После четырехчастичного кластера такими свойствами обладает 9-частичный кластер, имеющий вид квадрата  $2 \times 2$ , для которого  $P_9 = 2604$ . В этом приближении энтропия задается формулой

$$s^{(9)} = \tilde{s}_9^{(9)} - 2\tilde{s}_6^{(9)} + \tilde{s}_4^{(9)}. \quad (19)$$

Определяя численные значения КФ для различных разрешенных конфигураций компактных кластеров из шести, четырех, трех и двух молекул, а также вероятности одночастичных состояний двух типов, находим

$$s^{(9)} = 7,864804 - 2 \cdot 5,921714 + 4,407329 \approx 0,4287.$$

Относительная погрешность составляет около 0,7%. В двенадцатом порядке теории возмущения в [13] найдено очень близкое значение  $S_{\text{diag}}^{(12)} \approx 0,4283$ .

Полученные результаты для энтропии и одночастичных средних  $\rho_1^{(k)}(\text{I})$ ,  $\rho_1^{(k)}(\text{II})$ , где I = 5 или 6 и II принимает одно из значений 1–4, собраны в таблице.

k	1	2	3	4	5	6	9
$P_k$	6	18	54	82	486	374	2604
$s^{(k)}$	1,7918	0,4055	0,5187	0,4242	0,4684	0,3825	0,4287
$\rho_1^k(\text{I})$	0,16(6)	0,16(6)	0,16(6)	0,170	0,16(6)	0,172	0,174
$\rho_1^k(\text{II})$	0,16(6)	0,16(6)	0,16(6)	0,165	0,16(6)	0,164	0,163



Видно, что с возрастанием размера кластера, внутри которого учитываются неприводимые многочастичные корреляции, изменение энтропии и одночастичных средних происходит немонотонно. Наименьшее отклонение от точного результата [14] соответствует кластерам с  $k = 4, 9$ , симметрия которых совпадает с симметрией решетки, а водородные связи образуют замкнутые контуры. С этой точки зрения следует ожидать, что для дальнейшего уточнения значения энтропии необходимо перейти к рассмотрению 16-частичного кластера (квадрат  $3 \times 3$ ).

Значения одночастичных средних  $\rho_1^{(9)}(I)$  и  $\rho_1^{(9)}(II)$  можно сравнить только с результатами, полученными в [15] диаграммным методом в приближении контуров, содержащих 12 водородных связей:  $\rho_1^{(12)}(I) = 0,190$  и  $\rho_1^{(12)}(II) = 0,155$ . Подчеркнем, что в развиваемом нами подходе расчет КФ  $\rho_m^{(k)}$  с  $m \leq k$  предшествует вычислению энтропии, поэтому точности определения энтропии и КФ предполагаются одинаковыми. В диаграммных методах КФ строятся независимо от статистической суммы и поэтому согласованный контроль случайных ошибок отсутствует. Более того, в методе неприводимых КФ условие нормировки предъявляется к КФ всех порядков  $m \leq k$ , что позволяет избежать пропуска некоторых состояний или повторного учета физически эквивалентных состояний выборок. В диаграммном методе аналогичного «правила сумм» для топологически неэквивалентных контуров с заданным числом ребер не существует, что затрудняет обнаружение случайных ошибок.

#### 4. Энтропия гексагонального льда

Перейдем к расчету энтропии объемного гексагонального полинговского льда. Как было сказано выше, значения энтропии в парном и трехчастичном приближениях  $s^{(2)}$ ,  $s^{(3)}$  не зависят от топологии решетки и поэтому совпадают для плоского и гексагонального льдов. В гексагональном льду минимальный замкнутый контур водородных связей образуется шестью молекулами, поэтому расчет энтропии проведем в шестичастичном приближении. Отметим, что молекулы, входящие в гексагональное кольцо водородных связей, не образуют наиболее компактную группу частиц. Оба требования — наличие замкнутых колец водородных связей и совпадение симметрии кластера и решетки — удовлетворяются только для 26-частичного кластера.

Учтем, что в гексагональном льду существует два типа замкнутых колец из шести водородных связей (рис. 5), так называемые «кресла» и «лодки» [3]. Число «кресел» вдвое меньше, а «лодок» в 1,5 раза больше числа узлов решетки. Числа возможных со-

стояний «кресла» ( $a$ ) и «лодки» ( $h$ ) одинаковы и равны  $P_6(a) = P_6(h) = 730$ , так что вероятность каждого разрешенного состояния шести молекул кольца равна  $1/730$ .

Весьма громоздкое исходное выражение для  $s^{(6)}$  после тождественного преобразования принимает следующий вид:

$$s^{(6)} = \frac{1}{2} \tilde{s}_6(a) + \frac{3}{2} \tilde{s}_6(h) - \frac{3}{2} \tilde{s}_4(h) - 3\tilde{s}_3(a) + \frac{3}{2} \tilde{s}_2(a) - \tilde{s}_2(h) + \frac{1}{2} \tilde{s}_2(h) + 2\tilde{s}_1, \quad (20)$$

где символы  $a$  и  $h$  обозначают вклады, относящиеся к конформациям «лодка» и «кресло» соответственно. Расчет приводит к  $s^{(6)} \approx 0,409$ .

Это значение с точностью до 2% совпадает с результатом [13], найденным диаграммным методом при учете всех замкнутых контуров, содержащих 12 водородных связей. Очень близкая по величине оценка энтропии кубического льда при учете минимальных замкнутых контуров, также содержащих 6 связей, была получена полуфеноменологическим методом в [12]:  $s_{\text{cub}}^{(6)} \approx 0,408$ .

Таким образом, мы убедились в хорошей сходимости последовательности  $s^{(k)}$  приближенных значений энтропии, которые получаются при рассмотрении обрзанного ряда (3). Кроме того, результаты расчетов непосредственно свидетельствуют о большой величине неприводимых многочастичных корреляционных эффектов во льду, или, в более общем случае, — в системах с сильными водородными связями. Такие эффекты могут быть ответственны за образование кластеров мезоскопических размеров в жидкой воде.

#### Заключение

В настоящей работе расчет объемной энтропии протонно-неупорядоченного льда в рамках полинговской модели был проведен на основе разложения

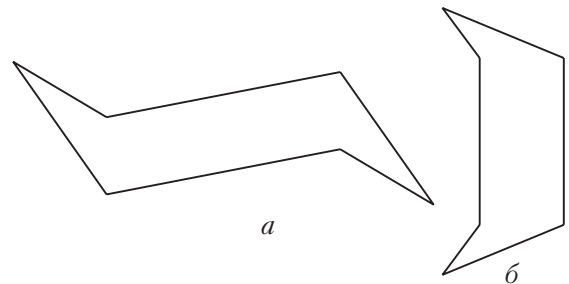


Рис. 5. Конформации минимальных замкнутых контуров Н-связей в гексагональном льду: типа «кресло» ( $a$ ), типа «лодка» ( $b$ ).

энтропии в ряд по неприводимым многочастичным корреляционным вкладам. Показано, что ведущую роль играют вклады компактных групп молекул, при этом последовательность приближенных значений энтропии  $s^{(k)}$  не является монотонной функцией размера кластеров. Наилучшие приближения соответствуют ситуациям, когда  $k$ -кластер имеет симметрию решетки и содержит несколько типов замкнутых контуров водородных связей.

Метод разложения энтропии в ряд по неприводимым многочастичным корреляционным функциям (НМКФ) идейно близок к методу псевдоансамблей Кикучи [8], в основе которого также лежит рассмотрение корреляций внутри компактных групп молекул. Однако математически реализовать алгоритм Кикучи существенно более сложно.

Метод НМКФ оказывается также весьма эффективным при построении уравнения состояния двумерной и трехмерной моделей Изинга. Здесь, однако, необходимо дополнительно учитывать взаимодействие пограничных спинов кластеров со спинами, не принадлежащими им. С физической точки зрения этот шаг объясняется возникновением магнитного дальнего действия, что отличает данную задачу от поллинговского льда.

Первые результаты в рамках метода НМКФ получены для системы твердых дисков [20]. Определены зависимости энтропии и изотермической сжимаемости от относительной площади  $\varphi$ , занимаемой дисками:  $S \approx S^{(k)}(\varphi)$  и  $\beta \approx \beta^{(k)}(\varphi)$  при  $k = 2, 3, 4$ . По этим зависимостям можно оценить предельно допустимое значение  $\bar{\varphi}$ , ограничивающее существование изотропной фазы. Оценка  $\bar{\varphi}$  при  $k = 4$  находится в удовлетворительном согласии с компьютерными данными.

Предложенный в настоящей работе статистический подход также успешно работает при нахождении энтропии другой известной СЖПЗ — модели раствора идеальных полимерных цепочек.

Авторы благодарят проф. Н.П. Малому за полезное обсуждение и критические замечания.

1. E.H. Stanley, S.V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M.-R. Sadr-Lahijany, A. Scala, and F.W. Starr, *Physica* **D133**, 453 (1999).
2. E. Whalley, *Structure Problems of Ice*, in: *Physics of Ice*, Plenum Press, NY (1969), p. 19.
3. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press (1999), p. 252.
4. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
5. V.M. Niels, J.-C. Li, D.K. Ross, and R.W. Whitworth, *Physica Scripta* **T57**, 179 (1955).
6. Ph. Pruzan, J.C. Chervin, and B. Canny, *J. Chem. Phys.* **97**, 718 (1992).

7. O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* **6**, 815 (1974).
8. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
9. J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).
10. E.A. DiMarzio and F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **40**, 1577 (1964).
11. L. Onsager and M. Dupuis, *Rend. Scuola Intern. FS. Corso* **10**, 294 (1960).
12. G.T. Hollins, *Proc. Phys. Soc.* **84**, 1001 (1964).
13. J.F. Nagle, *J. Math. Phys.* **7**, 1484 (1966).
14. E.H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 435 (1967).
15. A. Yanagawa and J.F. Nagle, *Chem. Phys.* **43**, 329 (1979).
16. Д. Рюэль, *Статистическая механика: строгие результаты*, Мир, Москва (1971).
17. J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
18. R. Howe and R.W. Whitworth, *J. Chem. Phys.* **90**, 4450 (1989).
19. И.З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1961).
20. T.V. Lokotsh and N.P. Malomuzh, *J. Mol. Liq.* (2002) (accepted for publication).

#### On the nature of contributions to entropy of the Pauling ice

T.V. Lokotsh and O.M. Gorun

The paper is concerned with the calculation of correlation functions and entropy of the Pauling ice — the system where the energy of microstates may be only of two values: zero or infinity. The central point of the proposed method is the usage of the canonical expansion for entropy in terms of the irreducible correlation functions. Reduction rules for the correlation function of a  $k$ th order to the junior correlation functions (of 1, ...,  $k-1$  orders) are formulated. To construct the former one, the assumption of the equal probability for all allowed states of the most compact group of  $k$  particles and the normalization condition are used. The number  $k$  of particles, for which the correlations are taken into account, determines the order of approximation. It is shown that the values of entropy for square ice, considered as a function of  $k$ , approach the exact value obtained by E. Lieb, in non-monotonic way. The best approximations correspond to the cases where the compact group of  $k$  particles has the symmetry of the lattice and contains the closed loops of hydrogen bonds. The method can be extended to the statistical description of arbitrary lattice systems.