DOI: 10.17725/rensit.2020.12.087

Механизмы диэлектрической релаксации гексагонального льда

[1]Хамзин А.А., [2]Попов И.И., [1]Лунев И.В., [3]Гринбаум А.М., [3]Фельдман Ю.Д.

[1]Казанский Федеральный Университет, https://kpfu.ru/
Казань 420008, Российская Федерация
[2]Окриджская Национальная Лаборатория, https://www.ornl.gov/
Теннесси 37996, Соединенные Штаты Америки
[3]Еврейский Университет в Иерусалиме, https://new.huji.ac.il/en/
Иерусалим 9190401, Израиль

E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com, popovii@ornl.gov, lounev75@mail.ru, Anechka@mail.huji.ac.il, yurif@mail.huji.ac.il

Поступила 04.02.2020, рецензирована 14.02.2020, принята 18.02.2020

Аннотация. **В статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований диэлектрической релаксации гексагонального льда в широком интервале температур. В результате теоретических исследований построена модель диэлектрической релаксации льда, объясняющая природу неаррениусовского поведения времени релаксации при высоких и низких температурах ("кроссоверы"). Результаты экспериментальных исследований подтверждают выводы модели и объясняют невоспроизводимость диэлектрических экспериментов в области низких температур.**

Ключевые слова: **гексагональный лед, диэлектрическая релаксация, ориентационные дефекты, ионные дефекты, релаксация Коула-Коула**

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 66.10.Ed; 61.72.−y; 61.72.Bb

Для цитирования: Хамзин А.А., Попов И.И., Лунев И.В., Гринбаум А.М., Фельдман Ю.Д. Механизмы диэлектрической релаксации гексагонального льда. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):87-94; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.087.

Mechanisms of dielectric relaxation of hexagonal ice

Airat A. Khamzin, Ivan V. Lunev
Kazan Federal University, https://kpfu.ru/
Kazan 420008, Russian Federation
E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com, lounev75@mail.ru

Ivan I. Popov
Oak Ridge National Laboratory, https://www.ornl.gov/
Oak Ridge, Tennessee 37831, United States
E-mail: popovii@ornl.gov

Anna M. Greenbaum, Yuri D. Feldman
Hebrew University of Jerusalem, https://new.huji.ac.il/en/
Jerusalem 9190401, Israel
E-mail: Anechka@mail.huji.ac.il, yurif@mail.huji.ac.il

Received February 04, 2020; peer reviewed February 14, 2020; accepted February 18, 2020

Abstract. **The article presents the results of theoretical and experimental studies of the dielectric relaxation of hexagonal ice in a wide temperature range. The model of dielectric relaxation of ice was developed explaining the origin of the dynamic crossovers in relaxation time at high and low temperatures. The results of the model are in agreement with experimental studies and explain the irreproducibility of dielectric experiments at low temperatures.**

Keywords: hexagonal ice, dielectric relaxation, orientation defects, ionic defects, Cole-Cole relaxation

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 66.10.Ed; 61.72.−y; 61.72.Bb

For citation: Airat A. Khamzin, Ivan I. Popov, Ivan V. Lunev, Anna M. Greenbaum, Yuri D. Feldman. Mechanisms of Dielectric Relaxation of Hexagonal Ice. *RENSIT*, 2020, 12(1):87-94; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.087.

Содержание

1. **Введение (88)**
2. **Модель температурных кроссоверов времени релаксации (89)**
3. **Сравнение с экспериментом (91)**
4. **Заключение (92)**

Литература (93)

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на интенсивное экспериментальное и теоретическое изучение электрических свойств простого гексагонального льда I_h [1-24], до сих пор нет единого понимания физических механизмов, регулирующих наблюдаемое релаксационное поведение. Гексагональный лед является относительно простой кристаллической системой с водородными связями и его структура хорошо известна [16-17], однако, диэлектрическое релаксационное поведение достаточно сложное (см. **рис. 1**).

Основной пик диэлектрических потерь льда является симметрично уширенным ниже температуры 240 К и хорошо описывается

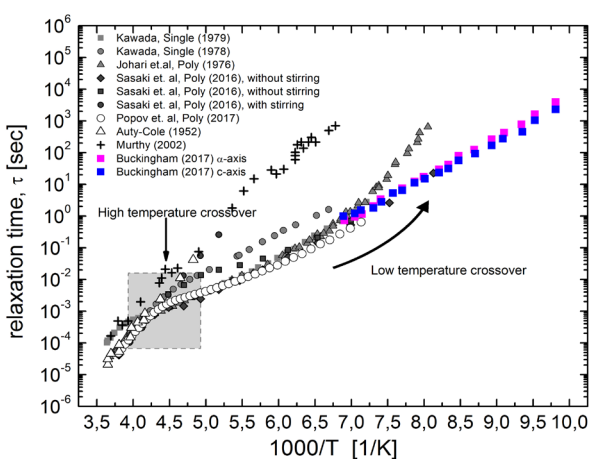

Рис. 1. *Температурные зависимости времени релаксации льда I_h. Серые квадраты и круги соответствуют данным для монокристалла, взятым из* [6, 7]*; серые треугольники соответствуют поликристаллам и взяты из* [4]. *Данные, изображенные черными кругами, квадратами и ромбами, взяты из* [9], *белыми кругами из* [25], *белыми треугольниками из* [1], *черными крестиками из* [8], *розовыми и синими квадратами из* [11].

выражением Коула-Коула для комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^\alpha)$, где ε_∞ – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости, ε_s - статическая проницаемость, τ – характерное время диэлектрической релаксации, α – параметр уширения пика диэлектрических потерь ($\alpha \leq 1$). Выше температуры 240 К основной пик мнимой части КДП имеет дебаевскую форму ($\alpha = 1$). Основная интрига при анализе экспериментальных результатов связана с температурным поведением времени релаксации τ (см. рис. 1). На рис. 1 приведены температурные зависимости времени диэлектрической релаксации τ льда I_h из различных источников [1, 4, 6-9, 11, 25]. Отметим характерные особенности представленной температурной зависимости времени релаксации. Если в ранних исследованиях (см. [1]) было показано, что характерное время релаксации льда следует закону Аррениуса с энергией активации 53.2 кДж/моль выше 200 К [2–7], то результаты более поздних работ [5–8] демонстрируют отклонение от аррениусовского поведения в интервале температур 210-245 К и изменение наклона времени релаксации в логарифмическом масштабе с уменьшением энергии активации до значения 18.8 кДж/моль (см. рис. 1). Как было показано в работе [9], наличие этого перехода, высокотемпературного кроссовера (ВТК), зависит от метода приготовления образцов льда. Детальные измерения КДП образцов льда, приготовленных различными способами (см. [9]), показали, что образцы, приготовленные с перемешиванием воды (чтобы избежать быстрой кристаллизации льда), не демонстрировали ВТК в отличие от образцов с обычной заморозкой (без перемешивания). Детальные измерения, выполненные в широком температурном интервале [4, 5, 7], демонстрируют также второй (низкотемпературный) кроссовер (НТК) ниже температуры ~170 К, где зависимость $\tau(T)$ снова меняет наклон и энергия активации изменяется

до значения 46.4 кДж/моль [5]. Причем НТК, как можно заметить, воспроизводится не всеми авторами.

В данной работе мы изложим основные аспекты достигнутого нами понимания (см. [12, 25-28]) механизмов, которые регулируют наблюдаемое релаксационное поведение гексагонального льда в широком интервале температур, что демонстрирует рис. 1.

2. МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ КРОССОВЕРОВ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

Несмотря на очень подробное экспериментальное изучение диэлектрических свойств гексагонального льда, теоретическое изучение заметно отстает и ограничивается небольшим количеством феноменологических или полуфеноменологических подходов [12-17]. Наиболее распространенными в настоящее время является феноменологическая теория Жаккарда [13-14] и модель “wait and switch” [16, 17, 22-24]. Согласно последней модели, наличие сетки водородных связей ограничивает вращательную диффузию диполей молекул воды и поэтому переориентация дипольных моментов происходит не свободно, как в газе. Кристаллический лед является и хорошо упорядоченной средой (по кислороду) и одновременно разупорядоченной (по водороду). Лед это протонный полупроводник и носителями заряда в нем являются неупорядоченные протоны. Перескоки протонов создают в структуре льда дефекты двух типов: ионные и ориентационные (см. **рис. 2**). В первом случае перескок протона происходит вдоль водородной связи от одной молекулы H_2O к другой [18] (рис. 2а), в результате чего образуется пара ионных дефектов H_3O^+ и OH^-, а во втором – на соседнюю водородную связь в одной молекуле H_2O (рис. 2б), в результате чего возникает пара ориентационных дефектов Бьеррума, получивших название L и D-дефектов [19-21]. Формально такой перескок можно рассматривать как поворот молекулы H_2O на определенный угол. Эти дефекты могут блуждать по кристаллической решетке льда. В соответствии с моделью “wait and switch” [16, 17, 22-24] переориентация дипольного момента молекулы воды есть результат скачкообразного

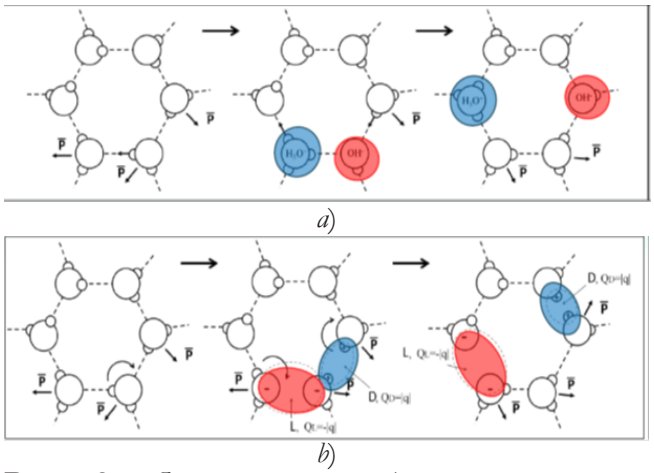

Рис. 2. *Схематическое представление генерации и миграции пар ионных H_3O^+/OH^- (a) и пар ориентационных L- и D-дефектов (b) во льду I_h с изменением направления дипольных моментов молекул воды. Рисунок заимствован из* [12] *с разрешения сообщества владельцев J. Phys . Chim. Chim. Phys.*

изменения направления дипольного момента. При этом переориентация диполя молекулы воды возможна тогда, когда она встречает соответствующий дефект сети водородных связей, в противном случае молекула воды остается в режиме ожидания (см. рис. 2).

Преимущество такого подхода состоит в том, что он упрощает теоретический анализ, вместо исследования проблемы взаимодействия многих тел можно рассматривать задачу случайного блуждания дефектов. Основываясь на этой идее, в работе [12] удалось получить связь между КДП $\varepsilon^*(\omega)$ и среднеквадратичным смещением (СКС) дефектов $g(t) = \langle r^2(t)\rangle$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \left[\frac{1}{i\omega\varepsilon_0}\left(\sigma^*_{LD}(\omega) + \sigma^*_{\pm}(\omega)\right)\right]^{-1}}, \qquad (1)$$

$$\sigma^*_\alpha(\omega) = -\omega^2 \frac{n_\alpha q_\alpha^2}{6T}\hat{g}_\alpha(i\omega), \quad \alpha = LD, \pm.$$

Здесь n_α, q_α, $\sigma^*_\alpha(\omega)$, $\hat{g}_\alpha(i\omega)$ – плотность, эффективный заряд, проводимость и Лаплас-образ СКС дефекта α соответственно, T – температура в энергетических единицах.

В работе [12] было показано, что ориентационные дефекты совершают диффузионное движение по нормальному закону ($\langle r^2(t)\rangle = 6D_{LD}t$), однако, ионные дефекты совершают аномальное диффузионное движение ($\langle r^2(t)\rangle = 6D_{\pm}t^{\alpha\pm}$). В настоящее время существует

большое количество подходов к обоснованию аномального диффузионного движения. Наиболее приемлемым к рассматриваемой здесь системе нам видится подход, основанный на эффектах блокировки носителей, создаваемых дефектами структуры. Действительно, если, к примеру, перескок протона осуществляется на соседний ион, который имеет в своем окружении два ориентационных *D*-дефекта, то дальнейшая его миграция невозможна (блокировка) до тех пор, пока хотя бы один *D*-дефект не уйдет (см. **рис. 3**). Блокировка перескоков протонов также возникает в ситуации, когда по какому-то участку сети прошел ион H_3O^+, в результате следующий такой ион по этому же пути пройти не сможет. Освобождение пути возможно, когда по нему пройдет *D*-дефект. Аналогично себя ведут дефекты OH^- и *L*. Таким образом, при наличии дефектов структуры льда возникают так называемые "ловушки", попадая в которые протоны не могут продолжать дальнейшую миграцию в течение определенного времени и оказываются локализованными.

Используя выражение (1), нетрудно найти выражение для КДП льда. Полагая, что ионные дефекты совершают аномальное диффузионное движение, а ориентационные – нормальное диффузионное движение, получим [12]

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \left[(i\omega\tau_{LD})^{-1} + (i\omega\tau_\pm)^{-\alpha_\pm}\right]^{-1}}. \quad (2)$$

Здесь

$$\tau_{LD} = \frac{T\varepsilon_0}{n_{LD}q_{LD}^2 D_{LD}}, \quad \tau_\pm^{\alpha_\pm} = \frac{T\varepsilon_0}{\Gamma(1+\alpha_\pm)n_\pm q_\pm^2 D_\pm} \quad (3)$$

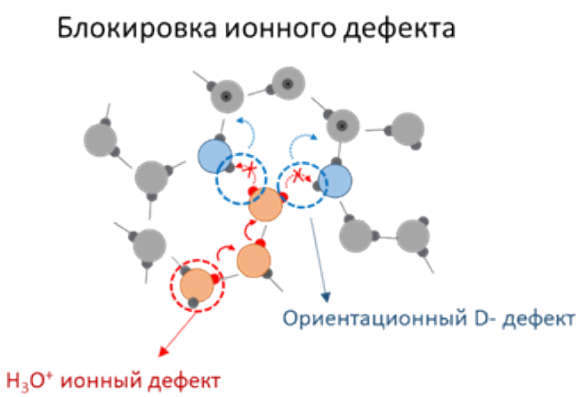

Рис. 3. *Схематическое представление одного из вариантов блокировки перескока протона ориентационными дефектами Бьеррума.*

определяют характерные времена релаксации ориентационных *L-D* и ионных дефектов, соответственно. Выражение (2) для КДП хорошо описывает симметрично уширенные спектры диэлектрических потерь при значениях показателя $\alpha_\pm$, мало отклоняющихся от единицы [12]. Кроме того, предполагая аррениусовское поведение времен релаксаций $\tau_{LD,\pm} = \tau_{LD,\pm}^\infty \exp(E_{LD,\pm}/T)$, где $E_{LD,\pm}$ – энергии активации соответственно ориентационных и ионных дефектов, температурная зависимость времени релаксации τ, определенная по положению максимума мнимой части КПД (2), прекрасно описывает ВТК (см. рис. 1) [12, 28]. В силу большой разницы энергий активаций ориентационных и ионных дефектов ($E_{LD} > E_\pm$) при высоких температурах, когда $\tau_{LD} << \tau_\pm$, доминирует релаксационный механизм через ориентационные дефекты и $\tau \approx \tau_{LD}$. При понижении температуры движение ориентационных дефектов замедляется и при температурах ниже 240 К имеем $\tau_{LD} >> \tau_\pm$ и, следовательно, доминирующую роль начинает играть механизм релаксации посредством ионных дефектов, поэтому $\tau \approx \tau_\pm$. Таким образом, в логарифмическом масштабе температурная зависимость времени релаксации меняет наклон при понижении температуры с E_{LD} на $E_\pm < E_{LD}$. Температура T_{c1} (температура ВТК), при которой происходит изменение наклона времени релаксации, определяется из очевидного равенства $\tau_{LD}(T_{c1}) = \tau_\pm(T_{c1})$ и равна

$$T_{c1} = \frac{E_{LD} - E_\pm}{\ln(\tau_\pm^\infty / \tau_{LD}^\infty)}. \quad (4)$$

Таким образом, изменение энергии активации вблизи температуры 240 К обусловлено переходом от преимущественного движения ориентационных дефектов при высоких температурах к преимущественному движению ионных дефектов при низких температурах.

При низких температурах (ниже 170 К) движение ориентационных дефектов еще более замедляется, и образуются достаточно "глубокие" ловушки для ионных дефектов, из которых большинство протонов не могут выйти к текущему моменту времени *t* и оказываются "запертыми". В результате возникает сильно коррелированное движение протонов, которое вызывает образование ионно-ориентационных

комплексов [25, 28], которые и определяют дальнейшую релаксацию льда. Поэтому возникает новый тип диффузионного движения протонов в комплексе. Учет коррелированного с ориентационными дефектами движения протонов по решетке льда приводит к следующему выражению для КДП гексагонального льда [25, 28]

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \left[(i\omega\tau_{LD})^{-1} + \left((i\omega\tau_\pm)^{\alpha_\pm} + (i\omega\tau_t)^{\alpha_t} \right)^{-1} \right]^{-1}}, \quad (5)$$

где $\tau_\pm$ определяется выражением в (3), а $\tau_t^{\alpha_t} = T\varepsilon_0 / \Gamma(1+\alpha_t) n_\pm q_\pm^2 D_t$, где D_t, α_t – эффективный коэффициент диффузии и показатель аномальной диффузии протонов в ловушках соответственно. Если показатели $\alpha_\pm$ и α_t близки к 1, то выражение (5) снова можно привести к выражению Коула-Коула [25, 28]. Температура второго, низкотемпературного, “кроссовера”, определяется из равенства $\tau_\pm(T_{c2}) = \tau_t(T_{c2})$, где $\tau_t = \tau_t^\infty \exp(E_t / T)$, и равна

$$T_{c2} = \frac{E_t - E_\pm}{\ln(\tau_\pm^\infty / \tau_t^\infty)}. \quad (6)$$

3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Продемонстрируем качественное и количественное согласие теоретических температурных зависимостей времени релаксации и параметра уширения пика диэлектрических потерь, взятых из [25, 28], с наблюдаемыми на эксперименте. Для этой цели была проведена процедура численной подгонки выражения для времени релаксации под экспериментальные данные работ [4, 7, 25], а также выражения для параметра уширения пика под результаты работы [25]. Результаты численной подгонки приведены в **Таблице 1** и изображены на **Рис. 4**.

Из рис. 4 непосредственно видно, что

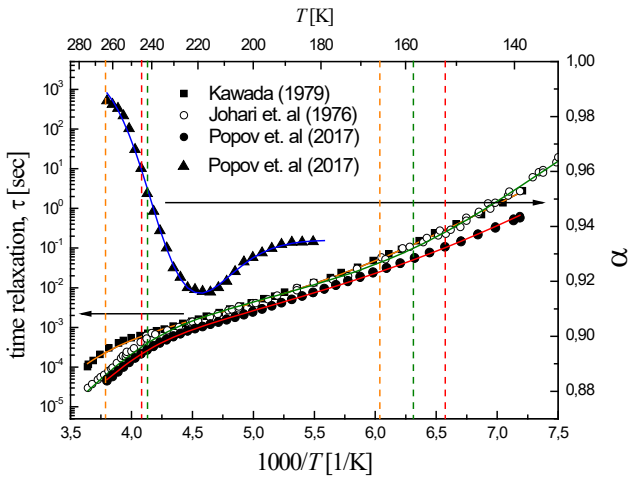

Рис. 4. *Графическое представление результатов численной подгонки экспериментальных данных работ* [4] *(белые круги),* [7] *(черные квадраты),* [25] *(черные круги) для времени релаксации τ(T) и параметра уширения пика диэлектрических потерь a(T) работы* [25] *(черные треугольники) с помощью теоретических зависимостей для τ (сплошные зеленая, оранжевая и красная линии для данных работ* [4], [7], [25], *соответственно) и a (сплошная синяя линия) из работ* [25, 28]. *Вертикальные штриховые линии указывают положение температур “кроссоверов” (цвета линий соответствует цветам подгоночных кривых для времени релаксации работ* [4], [7], [25]). *Рисунок заимствован из* [28] *С разрешения правообладателей.*

полученные в предложенной модели выражения для температурных зависимостей времени диэлектрической релаксации и параметра уширения пика диэлектрических потерь хорошо согласуются с соответствующими экспериментально наблюдаемыми зависимостями. Это определенно указывает на состоятельность предложенной модели диэлектрической релаксации льда I_h. Отметим, что, как это следует из табл. 1, оценки значений энергий активации ориентационных *L-D* дефектов и ионных дефектов для экспериментов работ [4, 7, 25] неплохо согласуются между собой. Однако оценки энергии E_t для данных работ [7, 25] существенно отличаются от оценки

Таблица 1

Значения параметров модели, полученные в результате процедуры численной подгонки экспериментальных данных работ [4], [7], [25] для времени релаксации и параметра уширения пика диэлектрических потерь работы [25] с помощью теоретических зависимостей из работ [25, 28]. Значения показателей $\alpha_\pm$, α_t связаны соотношением: $\alpha_t \approx (\alpha_\pm + 1)/2$, а $\alpha_\pm \approx 0.92$ для всех экспериментов. Таблица заимствована из [28] с разрешения правообладателей.

	E_{LD}, кДж/моль	$\tau_{LD}^\infty \cdot 10^{-16} c$	E_{LD}, кДж/моль	$\tau_\pm^\infty \cdot 10^{-7} c$	E_{LD}, кДж/моль	$\tau_t^\infty \cdot 10^{-13} c$	T_{c1}, K	T_{c2}, K
Джохари и др. [4]	56.92	4.06	15.25	4.52	40.54	0.0195	242	158.4
Кавада [7]	57.11	2.245	14.98	4.89	32.3	16.67	264	165.6
Попов и др. [25]	57.6	2.25	15.74	1.97	31.27	8.88	244.9	152.1

этой величины для данных работы [4].

В работе [25] были произведены экспериментальные измерения диэлектрического отклика гексагонального льда для различных температурных протоколов. Как упоминалось во введении, повторяемость диэлектрических результатов является проблематичной, особенно при низких температурах. Скорее всего, это связано с тем, что микроструктура (поликристалличность) льда зависит от температурного протокола, что приводит к изменчивости параметров корреляции дефектов. Это подтверждает и процедура подгонки, результаты которой представлены в Таблице 1 и на рис. 4, где мы наблюдаем существенное различие в значениях параметра E_t для различных экспериментов. Действительно, серия исследований [29-31] с использованием рентгеновской дифракционной топографии выявила дефекты упаковки в кристаллах льда. Разломы представляют собой внутренние дефекты, концентрация которых быстро увеличивается во время охлаждения. Однако любые микродислокации и трещины во льду, с одной стороны, могут служить источником *L-D*-дефектов, а с другой стороны, могут рассматриваться как дополнительные подавители миграции протонов на большие расстояния.

Полученные в работе [25] экспериментальные результаты подтверждают вышеупомянутое предположение о том, что диэлектрический отклик льда I_h сильно зависит от его приготовления и применяемого температурного протокола. Кроме того, даже если одна и та же процедура выполняется для приготовления льда, все равно наблюдается изменение в диэлектрическом отклике. Мы предполагаем, что это явление связано с неповторимостью микроструктуры поликристаллического образца. С точки зрения нашей модели, мы можем утверждать, что различные микроструктуры льда влияют на миграцию *L-D* и ионных дефектов, и, в частности, они влияют на связь между ними. Последнее свойство определяет динамику при низких температурах, где мы наблюдаем наибольшее расхождение в результатах эксперимента. При высоких температурах подвижность дефектов высока, поэтому усредняются любые отклонения в приготовлении льда. Следовательно, все измерения дают примерно одинаковые значения динамических параметров (α, τ) выше ВТК ($T \approx 240$ K). Ввиду этих фактов мы можем предложить объяснение результата, полученного в работе [9], где отсутствие ВТК было обнаружено в образце льда, приготовленном с помощью процедуры перемешивания (см. рис. 1). Скорее всего, процедура перемешивания вызывает возникновение напряжений внутри ледяной решетки, что, в свою очередь, приводит к образованию микротрещин во время охлаждения. Большое количество трещин (в случае высокого напряжения) может предотвратить миграцию протонов и отключить механизм релаксации, вызванный только ионными дефектами. В нашей модели это соответствует сильной корреляции между *L-D* и ионными дефектами, когда появляются ориентационно-ионные агрегаты.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы представили результаты теоретических и экспериментальных исследований диэлектрической релаксации гексагонального льда [12, 25-28]. Приведенные результаты в некоторой степени проливают свет на понимание основных механизмов, регулирующих наблюдаемое релаксационное поведение наиболее распространенного вида льда I_h в широкой температурной области. Разработана простая феноменологическая модель диэлектрической релаксации льда, основанная на модели “wait and switch”, которая выдвигает в качестве основного механизма релаксации миграцию ориентационных и ионных дефектов по решетке льда. Концентрация ориентационных дефектов во льду существенно выше концентрации ионных дефектов, а энергия активации выше почти на треть. Поэтому при высоких температурах (выше 240 K) релаксация происходит преимущественно за счет миграции ориентационных дефектов. Однако, при понижении температуры по причине высокой энергии активации, механизм релаксации

посредством ориентационных дефектов замедляется и преимущество получает механизм посредством ионных дефектов. Это обуславливает наблюдаемое неаррениусовское поведение времени релаксации при высоких температурах (высокотемпературный кроссовер вблизи 240 К). Ориентационные дефекты это фактически есть разрывы водородных связей, поэтому они могут блокировать перескоки протонов (возникают так называемые "ловушки" для протонов), а, следовательно, ограничивать миграцию ионных дефектов. Как следствие, диффузия ионных дефектов замедляется и становится аномальной. Аномальная диффузия ионных дефектов и есть причина уширения пика диэлектрических потерь во льду. При дальнейшем понижении температуры процессы захвата протонов в ловушки начинают доминировать, а число делокализованных протонов увеличивается, поэтому процесс релаксации начинает снова замедляться, и мы наблюдаем плавное увеличение времени релаксации при низких температурах (низкотемпературный кроссовер).

С помощью проведенных детальных диэлектрических измерений в области низких температур [25] показано, что основная причина невоспроизводимости экспериментов в области низких температур связана с зависимостью образованной микроструктуры льда от процедуры подготовки образцов и применяемого температурного протокола. Сформировавшаяся микроструктура льда существенно влияет на миграцию ориентационных и ионных дефектов, в частности на их коллективное поведение. Также стоит отметить, что наличие примесей и различных дефектов, типа дислокаций и микротрещин, приводит к возрастанию ориентационных дефектов, что в свою очередь приводит к полному или частичному отключению механизма релаксации за счет перескоков протонов вдоль водородных связей. Это сказывается на участке температурной зависимости времени релаксации, соответствующей миграции ионных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Auty PP, Cole RH. Dielectric properties of ice and solid D_2O. *J. Chem. Phys.*, 1952, 20:1309-1314.
2. Johari GP, Jones SJ. The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis. *J. Glaciol.*, 1978, 21:259-276.
3. Gough SR, Davidson DW. Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperatures. *J. Chem. Phys.*, 1970, 52:5442.
4. Johari GP, Jones SJ. Dielectric properties of polycrystalline D_2O ice I_h (hexagonal). *Proc. R. Soc. A*, 1976, 349:467-495.
5. Johari GP, Whalley E. The dielectric-properties of ice I_h in the range 272-133 K. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75:1333-1340.
6. Kawada S. Dielectric anisotropy in ice I_h. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1978, 44:1881-1886.
7. Kawada S. Dielectric-properties of heavy ice I_h (D_2O ice). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1979, 47:1850-1856.
8. Murthy SSN. Slow relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by dopants. *Phase Transitions,* 2002, 75:487-506.
9. Sasaki K, Kita R, Shinyashiki N, Yagihara S. Dielectric relaxation time of ice-I_h with different preparation. *J. Phys. Chem. B,* 2016, 120:3950-3953.
10. Worz O, Cole RH. Dielectric properties of ice I_h. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51:1546.
11. Buckingham DTW. High-resolution thermal expansion and dielectric relaxation measurements of H_2O and D_2O ice I_h. *PhD Thesis*, Montana State University, 2017.
12. Popov I, Puzenko A, Khamzin A, Feldman Y. The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2015, 17:1489-1497.
13. Jaccard C. *Etude Th´eorique et Exp´erimentale des Propri´et´es ´electriques de la Glace.* Institut de Physique, E.P.F., Zürich, 1959.
14. Jaccard C. Thermodynamics of irreversible processes applied to ice. *Phys. Condens. Mater.*, 1964, 3:99-118.
15. Eisenberg DS, Kauzmann W. T*he Structure and Properties of Water.* Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford, New York, 2005.
16. Hobbs PV. *Ice Physics.* Oxford University Press, New York, 2010.

17. Petrenko VF, Whitworth RW. *Physics of Ice.* Oxford University Press, Oxford, New York, 1999.
18. Agmon N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 244:456-462.
19. Bjerrum N. Structure and properties of ice. *Science*, 1952, 115:385-390.
20. Grishina N, Buch V. Structure and dynamics of orientational defects in ice I_h. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120:5217-5225.
21. Podeszwa R, Buch V. Structure and dynamics of orientational defects in ice. *Phys. Rev. Lett.,* 1999, 83:4570-4573.
22. Sciortino F, Geiger A, Stanley HE. Effect of defects on molecular mobility in liquid water. *Nature*, 1991, 354:218-221.
23. Sciortino F, Geiger A, Stanley HE. Network defects and molecular mobility in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96:3857-3865.
24. Vonhippel A. The dielectric-relaxation spectra of water, ice, and aqueoussolutions, and their Interpretation. 3. Proton organization and proton-transfer in ice. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 1988, 23:825-840.
25. Popov I, Lunev I, Khamzin A, Greenbaum A, Gusev Y, Feldman Y. The low-temperature dynamic crossover in dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19:28610.
26. Khamzin AA, Nigmatullin RR. Multiple-trapping model of dielectric relaxation of the ice I_h. *J. Chem. Phys.*, 2017, 147(20):204502.
27. Khamzin AA, Nasybullin AI. Trap-controlled proton hopping: interpretation of low-temperature dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(35):23142-23150.
28. Khamzin AA, Nasybullin AI. Langevin approach to the theory of dielectric relaxation of ice I_h. *Physica A,* 2018, 508:471-480.
29. Goto K, Hondoh T, Higashi A. Determination of Diffusion Coefficients of Self-Interstitials in Ice with a New Method of Observing Climb of Dislocations by X-Ray Topography. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1986, 25:351-357.
30. Hondoh T, Itoh T, Amakai S, Goto K, Higashi A. Formation and annihilation of stacking faults in pure ice. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87:4040-4044.
31. Hondoh T, Itoh T, Higashi A. Formation of Stacking Faults in Pure Ice Single Crystals by Cooling. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, 20:L737-L740.

Хамзин Айрат Альбертович
к.ф.-м.н.
Казанский федеральный университет, Институт физики
18, ул. Кремлевская, Казань 420008, Россия
airat.khamzin1976@gmail.com

Попов Иван Игоревич
к.ф.-м.н.
Окриджская Национальная Лаборатория, Отделение химических наук
Окридж, Теннеси 37831, США
ivan.popov.ig@gmail.com

Лунев Иван Владимирович
к.ф.-м.н.
Казанский федеральный университет, Институт физики
18, ул. Кремлевская, Казань 420008, Россия
lounev75@mail.ru.

Гринбаум Анна Марковна
доктор философии
Еврейский университет в Иерусалиме, факультет прикладной физики
Эдмонд Дж. Сафра Кампус, Иерусалим 9190401, Израиль
Anechka@mail.huji.ac.il

Фельдман Юрий Давидович
DrSci, профессор
Еврейский университет в Иерусалиме, факультет прикладной физики
Эдмонд Дж. Сафра Кампус, Иерусалим 9190401, Израиль
yurif@mail.huji.ac.il.