

氢键分子系统中外场与阻尼作用下扭结孤子对的特性研究

成元发 曹万强

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

(1999 年 2 月 6 日收到)

运用二分量孤子的振子模型, 研究了氢键分子系统中外场与阻尼存在情况下, 质子子晶格与重离子子晶格中扭结孤子形成的孤子对的运动特性, 讨论了重离子运动对孤子对迁移率的影响和孤子对的核化特性, 得到了孤子对迁移率表达式和平均核化率.

PACC: 0340K; 3150; 3320L; 3176

1 引 言

氢键分子链广泛存在于生物系统、高分子聚合物和固态系统中, 氢键链由质子子晶格和重离子子晶格组成, 例如冰晶体是由质子子晶格(H^+)和重离子子晶格(OH^-)组成, 在外场作用或系统内部涨落的影响下, 由质子位移便可在系统中产生离子缺陷和键缺陷, 缺陷的存在和运动导致了质子的集体激发和质子沿氢键分子链的传递. 近年来, 对于氢键系统中的非线性激发和质子传递以及氢键系统中孤子动力学特性的研究, 一直是很有意义的重要课题, 学者们已提出各种模型^[1-5]. 为了进一步研究质子传递的集体效应、质子的极化效应和质子通道的理论, 文献[5]提出了关于氢键系统的一个新的振子模型, 在理论上进行了探索. 然而, 在研究氢键链中孤子对外场响应特性时, 文献[5]只在质子子晶格中引入了外场和阻尼作用, 在重离子子晶格中仅讨论了外场和阻尼都为零的极限情况, 这样就忽略了重离子子晶格内的弹性恢复力, 使得重离子的运动完全由质子子晶格的运动来决定. 因而导致这一新的振子模型在这方面的研究和应用前景有一定的局限性. 本文在文献[5]二分量孤子的振子模型的基础上, 讨论了孤子对在氢键链中的运动, 在讨论孤子对于外场的响应特性时, 考虑了质子子晶格和重离子子晶格中都计入外场和阻尼影响的普遍情形, 得到了在运动速度较小时, 孤子对所遵循的经典粒子运动方程的物理规律, 获得了在恒电场作用下孤子对迁移率的表达式, 同时还讨论了热孤子对的核化率.

2 基于文献[5]的模型分析

运用二分量孤子的振子模型, 认为处于双阱势最低能态上的质子在其平衡位置上作振动, 描述氢键链中质子运动状态及其质子传递的特性, 因而氢键系统的 Hamiltonian 可写为^[5]

$$H = H_p + H_h + H_{int}, \quad (1)$$

其中 H_p 表示质子子晶格的运动和相互作用对应的 Hamiltonian,

$$H_p = \sum_i \left[\frac{1}{2} m \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 u_i^2 - \frac{1}{2} m \omega_1^2 u_i u_{i+1} + \frac{1}{4} U_0 \left(1 - \left(\frac{u_i}{u_0} \right)^2 \right)^2 \right], \quad (2)$$

这里 m 是质子的质量, u_i 是氢原子从第 i 个与第 $i+1$ 个重离子之间的中点开始计起的位移, $\frac{1}{2} m \omega_1^2 u_i u_{i+1}$ 表示两相邻质子间由 Coulomb 相互作用产生的相关联效应, ω_0 和 ω_1 是质子动力学矩阵元的对角和非对角部分, $U(u_i) = \frac{1}{4} U_0 \left(1 - \left(\frac{u_i}{u_0} \right)^2 \right)^2$ 是质子受到的非谐势, 这是一个对称的双阱势, U_0 是双阱势的势垒高度, u_0 是双阱势的最大值势垒与最小值势阱底间的距离.

H_h 是重离子子晶格作谐振运动对应的 Hamiltonian,

$$H_h = \sum_i \left[\frac{1}{2} M \dot{\eta}_i^2 + \frac{1}{2} \beta (\eta_i - \eta_{i-1})^2 \right], \quad (3)$$

其中 M 是重离子的质量, β 是重离子子晶格的弹性常数, $c_0 = l \left(\frac{\beta}{M} \right)^{1/2}$ 是它的特征声速, l 是两重离

子间的距离.

H_{int} 表示由质子的位移引起的相邻重离子的相对位移与两相邻质子的相关联作用所导致的两相邻重离子的相对位移所引起的相互作用 Hamiltonian ,

$$H_{\text{int}} = \sum_i \left[\frac{1}{2} m \chi_1 (\eta_{i+1} - \eta_{i-1}) u_i^2 + m \chi_2 (\eta_{i+1} - \eta_i) u_i u_{i+1} \right], \quad (4)$$

其中 $\chi_1 = \frac{\partial \omega_0^2}{\partial \eta_i}$ 和 $\chi_2 = \frac{\partial \omega_1^2}{\partial \eta_i}$ 分别表示由重离子晶格的单位伸长所引起的质子振动能量和两相邻质子间相互作用能的变化大小.

采用连续性近似^[5], 相应于(1)式的 Euler-Lagrange 运动方程为

$$m u_{tt} = m v_1^2 u_{xx} - 2m(\chi_1 + \chi_2) l u \eta_x + \frac{U_0 u}{u_0^2} \left(1 + \frac{m u_0^2 (\omega_1^2 - \omega_0^2)}{U_0} - \left(\frac{u}{u_0} \right)^2 \right) \quad (5)$$

$$M \eta_{tt} = \beta l^2 \eta_{xx} + \chi (\chi_1 + \chi_2) m l u u_x, \quad (6)$$

其中 $v_1^2 = \frac{1}{2} l^2 \omega^2$, v_1 是质子晶格的特征声速.

设 $\xi = x - vt$, 令

$$\epsilon = \omega_1^2 - \omega_0^2 + \frac{U_0}{m u_0^2} - 2g(\chi_1 + \chi_2), \quad (7)$$

$$G = \frac{U_0}{m u_0^4} - \frac{\chi (\chi_1 + \chi_2) m l^2}{M c^2 (1 - s^2)},$$

式中 $s = \frac{v}{c_0}$, g 为非确定的积分常数, 由(5)与(6)式经计算得到

$$u_{\xi\xi} + \frac{\epsilon}{v_1^2 - v^2} u - \frac{G}{v_1^2 - v^2} u^3 = 0. \quad (8)$$

上式为典型的 φ^4 方程, 当 $\epsilon > 0, G > 0$ 时, 即

$$\frac{1}{m u_0^4} \left(U_0 - \frac{\chi (\chi_1 + \chi_2) m^2 l^2 u_0^4}{M c^2 (1 - s^2)} \right) > 0$$

与

$$\omega_1^2 - \omega_0^2 + \frac{U_0}{m u_0^2} - 2g(\chi_1 + \chi_2) > 0 \quad (9)$$

和 $0 < v < v_1, 0 < v < c_0$ 时(8)式具有下面孤子对解,

$$u = \pm \left(\frac{\epsilon}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left(\left(\frac{\epsilon}{\chi (v_1^2 - v^2)} \right)^{\frac{1}{2}} (x - vt) \right), \quad (10)$$

$$\eta = \mp \frac{\sqrt{2} (\chi_1 + \chi_2) m l}{M c^2 (1 - s^2) G} \left(\epsilon (v_1^2 - v^2) \right)^{\frac{1}{2}} \times \tanh \left(\left(\frac{\epsilon}{\chi (v_1^2 - v^2)} \right)^{\frac{1}{2}} (x - vt) \right). \quad (11)$$

令

$$D = - \frac{\sqrt{2} (\chi_1 + \chi_2) m l}{M c^2 (1 - s^2)} \left(\frac{v_1^2 - v^2}{G} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

则(11)式可表示为

$$\eta = D u. \quad (13)$$

从(10)式和(13)式表示的孤子对的解可以看出在质子晶格中产生了自局域的扭结孤子, 则在重离子晶格中也相应出现自局域的反扭结孤子, 它们形成扭结孤子对, 并以相同的速度沿氢键链传播.

3 外场与阻尼作用下的扭结孤子对

现在我们考虑氢键系统中扭结孤子对对于外场的响应. 当外场与阻尼施加于氢键系统时, 不仅对质子而且对重离子也有影响, 运动方程(5)式和(6)式相应变化为

$$u_{tt} = v_1^2 u_{xx} - \chi (\chi_1 + \chi_2) l u \eta_x + \frac{U_0 u}{m u_0^2} \left[1 + \frac{m u_0^2 (\omega_1^2 - \omega_0^2)}{U_0} - \frac{u^2}{u_0^2} \right] - \Gamma_1 u_t - \frac{F_1}{m}, \quad (14)$$

$$\eta_{tt} = c_0^2 \eta_{xx} + \frac{\chi (\chi_1 + \chi_2) m l}{M} u u_x - \Gamma_2 \eta_t - \frac{F_2}{M}, \quad (15)$$

其中 F_1, F_2 分别是作用在质子和重离子上的外场力, Γ_1 和 Γ_2 分别是质子和重离子在外场存在时出现的阻尼系数.

为了研究外场对于孤子对运动的影响, 假定外场和阻尼主要的影响是修正孤子对运动的速度 v , 而不改变孤子的波形^[4]. 运用扭结孤子对的动量表达式为

$$P = - \frac{1}{l} \int_{-\infty}^{\infty} (m u_x u_x + M \eta_x \eta_x) dx. \quad (16)$$

由(16)式并利用(10)式和(11)式与(14)式和(15)式, 经计算得到

$$\frac{dP}{dt} = - \Gamma_1 P_k - \Gamma_2 P_{ak} + \frac{2F}{l} \left(\frac{\epsilon}{G} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

其中,

$$F = F_1 + D F_2, \quad (18)$$

P_k 是质子扭结孤子的动量, P_{ak} 是重离子反扭结孤子的动量,

$$P_k = - \frac{m}{l} \int_{-\infty}^{\infty} u_x u_t dx = m^* v, \quad (19)$$

$$m^* = \frac{2\sqrt{2} m \epsilon^{3/2}}{\chi (v_1^2 - v^2)^{1/2} G l}, \quad (20)$$

m^* 是质子扭结孤子的有效质量.

$$P_{ak} = - \frac{M}{l} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_x \eta_t dx = M^* v, \quad (21)$$

$$M^* = \frac{2\sqrt{2}MD^2\epsilon^{3/2}}{\chi(v_1^2 - v^2)^{1/2}Gl}, \quad (22)$$

M^* 是重离子反扭结孤子的有效质量.

扭结孤子对的动量为

$$P = P_k + P_{ak} = (m^* + M^*)v = M_{sol}^*v, \quad (23)$$

M_{sol}^* 是扭结孤子对的有效质量,

$$M_{sol}^* = m^* + M^*. \quad (24)$$

将 (24) 式代入 (17) 式可得到在外场与阻尼作用下扭结孤子对的运动方程,

$$\frac{dv}{dt} + \lambda v = \frac{2F}{m_{sol}^*l} \left(\frac{\epsilon}{G} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

其中,

$$\lambda = \frac{1}{M_{sol}^*} \left(\Gamma_1 m^* + \Gamma_2 M^* + \frac{dM_{sol}^*}{dt} \right). \quad (26)$$

下面, 我们考虑孤子速度比晶格特征声速小得多的情形, 即 $v \ll v_1$ 和 $v \ll c_0$, 在这种近似下, $G, \epsilon, \lambda, D, M_{sol}^*$ 都可视为常量, 分别写成 $G_0, \epsilon_0, \lambda_0, D_0, M_{sol}^{0*}$, 例如

$$D_0 = -\frac{\sqrt{2}(\chi_1 + \chi_2)mlv_1}{Mc_0^2\sqrt{G_0}}, \quad (27)$$

$$G_0 = \frac{U_0}{mu_0^4} - \frac{\chi(\chi_1 + \chi_2)ml^2}{Mc_0^2}, \quad (28)$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{M_{sol}^{0*}} (\Gamma_1 m^* + \Gamma_2 M^*). \quad (29)$$

由此 (25) 式成为

$$\frac{dv}{dt} + \lambda_0 v = \frac{2F}{M_{sol}^{0*}l} \left(\frac{\epsilon_0}{G_0} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

上式表明, 在孤子运动速度较小时, 它满足经典粒子运动方程的规律, 孤子具有经典粒子的特性.

4 扭结孤子对的迁移率

我们考虑系统受到恒电场的作用, 设电场强度为 E , 则 $F = e^*E = (e_1 + D_0e_2)E$, e_1 和 e_2 分别为质子晶格和重离子晶格中孤子的有效电荷, 相应于 (30) 式的解为

$$v(t) = v(0)e^{-\lambda_0 t} + \frac{2e^*E}{M_{sol}^{0*}\lambda_0 l} \left(\frac{\epsilon_0}{G_0} \right)^{1/2} (1 - e^{-\lambda_0 t}), \quad (31)$$

其中 $v(0)$ 是孤子的初速度, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 我们得到

$$v(\infty) = \frac{2e^*E}{M_{sol}^{0*}\lambda_0 l} \left(\frac{\epsilon_0}{G_0} \right)^{1/2} = v_\infty, \quad (32)$$

其中 v_∞ 是当外场向系统输入的能量与耗散能量相抵消时的平衡速度, v_∞ 与孤子初速度 $v(0)$ 无关, 因

此我们得到扭结孤子对迁移率的表达式为

$$\mu = \frac{2e_1 \left(1 + D_0 \frac{e_2}{e_1} \right)}{(\Gamma_1 m^* + \Gamma_2 M^*)l} \left(\frac{\epsilon_0}{G_0} \right)^{1/2}. \quad (33)$$

为了进一步讨论重离子晶格运动以及两种不同子晶格相互耦合作用的影响, 可将上式表示为

$$\mu = \mu_0 Q \left(1 + D_0 \frac{e_2}{e_1} \right), \quad (34)$$

其中

$$Q = \left(1 + D_0^2 \frac{\Gamma_2 M}{\Gamma_1 m} \right)^{-1} \left(1 - \frac{mu_0^2}{U_0} (\omega_0^2 - \omega_1^2) - \frac{2g(\chi_1 + \chi_2)mu_0^2}{U_0} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (35)$$

$$\mu_0 = \frac{3e_1 v_1}{\Gamma_1 m \omega_H} \left(\frac{G_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (36)$$

式中 ω_H 为 O-H 弹性振动频率, μ_0 是单分量孤子的迁移率, 与文献 [3] 中的结果相一致.

(34) 式表明, 由于重离子运动和两种不同子晶格相互耦合作用的影响, 扭结孤子对的迁移率与单分量扭结孤子的迁移率相比较, 出现了影响因子 Q 和 $\left(1 + D_0 \frac{e_2}{e_1} \right)$, 若考虑到由 (9) 式有 $U_0 - 2g(\chi_1 + \chi_2)mu_0^2 - (\omega_0^2 - \omega_1^2)mu_0^2 > 0$, 因而可得出 $U_0 > (\omega_0^2 - \omega_1^2)mu_0^2$ 与 $U_0 > 2g(\chi_1 + \chi_2)mu_0^2$, 取耦合常数 χ_1, χ_2 的一级线性近似, 则由 (34) 式可得到

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\sqrt{2}(\chi_1 + \chi_2)e_2 mlv_1}{\sqrt{G_0}e_1 Mc_0^2} \right]. \quad (37)$$

上式表明, 重离子运动与两种不同子晶格间耦合作用的影响将使扭结孤子对的迁移率减小.

5 扭结孤子对的核化率

我们讨论在随机力 $R(t)$ 作用下孤子对的运动, $R(t)$ 遵从下面关系^[4],

$$\begin{aligned} R(t) &= 0, \\ R(t)R(t') &= C\delta(t - t'). \end{aligned} \quad (38)$$

这里 C 是与 Boltzmann 常数 k_B 和温度 T 有关的系数, 在上述情况下, 运动方程 (30) 式被写为

$$\frac{dv}{dt} + \lambda_0 v = \frac{2R(t)}{M_{sol}^{0*}l} \left(\frac{\epsilon_0}{G_0} \right)^{1/2}. \quad (39)$$

上式正好是描述孤子对作 Brownian 运动的 Langevin 方程. 按照 (39) 式, 孤子对的扩散系数^[6] 是

$$D = \frac{k_B T}{M_{sol}^{0*}\lambda_0}. \quad (40)$$

根据 Deleonardis^[7]等人的方法,可获得孤子对的稳定态密度,

$$n = \left(\frac{3\varepsilon_0 E_S^{(0)}}{\pi k_B T v_1^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_S^{(0)}}{k_B T}}, \quad (41)$$

式中 $E_S^{(0)}$ 是孤子对的静止能量.

在过阻尼和稀薄气体近似下,我们得到每单位长度平均热扭结孤子对(反扭结孤子对)核化率^[6]为

$$\Gamma = 4Dn^3 = \frac{12c_0^2}{\lambda_0\pi} \left(\frac{\varepsilon_0}{v_1^2} \right)^{3/2} \left(\frac{3E_S^{(0)}}{\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{3E_S^{(0)}}{k_B T}}. \quad (42)$$

上式 Γ 中的 Arrhenius 因子表明,核化孤子对所需的总能量是孤子对静止能量的 3 倍,这一结果与 sine-Gordon 孤子^[8,9]的行为类似.

6 结论与讨论

采用二分量孤子的振子模型,研究了在外场和阻尼存在的情况下,质子子晶格与重离子子晶格中扭结孤子形成的孤子对的运动特性,得到了在孤子运动速度较小时所满足的经典粒子的运动方程,给出了在恒电场作用下孤子对迁移率的表达式,由于

重离子运动以及两种不同子晶格耦合作用的影响,使扭结孤子对的迁移率减小,同时,我们还讨论了孤子对的核化率,孤子对的热运动遵从 Langevin 方程.核化-对孤子对所需总能量是孤子对静止能量的 3 倍,这一结果表明孤子对的核化率特性类似于 sine-Gordon 孤子的形为.

我们得到的扭结孤子对的解中存在一个非确定的积分常数 g , g 的选取有赖于氢键系统所处的边界条件和环境温度.

衷心感谢徐济仲教授给予的有益讨论.

- [1] A. Gordon, *Physica*, **B146**(1987), 373.
- [2] J. Halding, S. Lomdahl, *Phys. Rev.*, **A37**(1988), 2608.
- [3] J. Z. Xu, *Solid State Commun.*, **78**(1991), 439.
- [4] J. Z. Xu, *Phys. Lett.*, **A172**(1992), 148.
- [5] 庞小峰, *物理学报*, **46**(1997), 625 [X. F. Pang, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 625 (in Chinese)].
- [6] J. Z. Xu, *Solid State Commun.*, **76**(1990), 557.
- [7] R. M. Deleonardis, S. E. Trullinger, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 1867.
- [8] F. Marchesoni, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 6536.
- [9] P. Hänggi, F. Marchesoni, P. Sodano, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2563.

PROPERTIES OF THE KINK PAIR IN THE PRESENCE OF EXTERNAL FORCE AND DAMPING IN HYDROGEN BONDED MOLECULAR SYSTEMS

CHENG YUAN-FA CAO WAN-QIANG

(Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062)

(Received 6 February 1999)

ABSTRACT

Using vibrator model of the two-component soliton, we investigate the motion of a kink pair consisting of kinks in different sublattices in the presence of external force and damping in hydrogen bonded molecular systems. The influence on the mobility of the kink pair due to the motion of heavy ion and the nucleation rate of the kink pair are discussed. We give the mobility and mean nucleation rate of a kink pair.

PACC : 0340K ; 3150 ; 3320L ; 3176