

氢键铁电体中的孤子电导性*

袁德荣 乔灵芝

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

(2000 年 5 月 25 日收到, 2000 年 9 月 8 日收到修改稿)

Gordon 首先采用带有非对称双阱势的氢键链模型研究了氢键铁电体的电导性, 给出了扭结解和迁移率的表达式. 但是对于电导有贡献的扭结孤子应该对应于质子在两个阱底之间的转移, 基于这种考虑, 修正了 Gordon 的结果, 重新导出了低能态的扭结解, 给出了迁移率的一个新的表达式. 当非对称双阱势转化为对称双阱势时, 这个表达式恰与以前的研究结果一致. 这个表达式表明, 相变临界指数是 1.

关键词: 氢键铁电体, 铁电相, 孤子迁移率

PACC: 0340

1 引 言

氢键材料中质子电导机理引起了人们广泛的研究兴趣. 在这些材料中观测到的迁移率可与某些半导体中的电子迁移率相比拟. 一般认为, 在氢键链中参与电导的质子是在对称的双阱势中运动. 近年来考虑到某些氢键材料中质子两侧近邻的原子不同, 又提出了非对称双阱格点势模型^[1,2]. Gordon 采用这种模型研究了某些氢键铁电体在低温相的电导行为^[3], 这是关于相变影响质子电导的首次理论研究. 不过, 该研究的结果有待进一步探讨. 本文给出更为切题的扭结孤子解, 导出了孤子迁移率的一个新的表达式.

2 运动方程及扭结孤子解

采用如下的哈密顿量^[3]:

$$H = \sum_i \left[\frac{m}{2} \left(\frac{du_i}{dt} \right)^2 + V(u_i) + \frac{K}{2} (u_{i+1} - u_i)^2 \right], \quad (1)$$

其中 u_i 是氢键链中第 i 个质子的纵向位移, m 是质子质量, $K > 0$ 是质子之间简谐相互作用常数, $V(u)$ 是非对称双阱势

$$V(u) = \frac{1}{2}Au^2 - \frac{1}{3}Bu^3 + \frac{1}{4}Cu^4. \quad (2)$$

这是一个依赖温度的势函数, A 与简正振动频率有关. 按照铁电体的软模理论^[4], $A = \alpha(T - T_0)\alpha$

是正常数, T_0 是顺电相的稳定极限. 因而对于铁电相, $A < 0$, B, C 是正常数. 当有外电场 E 时, $V(u)$ 多了一个附加项 $-eEu$ (2) 式成为

$$V(u) = \frac{1}{2}Au^2 - \frac{1}{3}Bu^3 + \frac{1}{4}Cu^4 - eEu. \quad (3)$$

引入无量纲的质子位移 $y = \frac{C}{B}u$ 以及如下参数: $m' = \frac{C}{B^2}m$, $a = \frac{AC}{B^2}$, $\epsilon = \frac{E}{E_c}$, $E_c = \frac{B^3}{27eC^2}$, e 是有效电荷. 在连续极限近似下, 哈密顿量(1)式和双阱势(3)式分别为

$$H = \frac{B^4}{C^3d} \int \left[\frac{1}{2}m(\dot{y}_t^2 + c_0^2 y_x^2) + V(y) \right] dx, \quad (4)$$

$$V(y) = \frac{B^4}{C^3} V'(y), \quad (5)$$

$$V'(y) = \frac{1}{2}ay^2 - \frac{1}{3}y^3 + \frac{1}{4}y^4 - \frac{\epsilon}{27}y, \quad (6)$$

其中 d 是晶格常量, $c_0 = d\sqrt{\frac{K}{m}}$ 是质子晶格的特征声速, $y_t = \frac{\partial y}{\partial t}$, $y_x = \frac{\partial y}{\partial x}$, 与(4)式相应的 Euler-Lagrange 方程为

$$m' y_{tt} - m' c_0^2 y_{xx} + m' \gamma y_t + \frac{dV'}{dy} = 0, \quad (7)$$

其中引入了阻尼项, γ 是阻尼系数. 令 $s = x - vt$, 即引入以速度 v 运动的坐标系, 方程(7)化为

$$m' c_0^2 \left(1 - \frac{v^2}{c_0^2} \right) y_{ss} + m' \gamma v y_s = (y - y_1) \chi(y - y_2) \chi(y - y_3), \quad (8)$$

其中 y_1, y_2, y_3 是 $\frac{dV'}{dy} = 0$ 的根, $V(y)$ 的三个极值点分别为

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{3} \left[1 + 2\sqrt{1-3a} \cos \frac{\varphi}{3} \right], \\ y_2 &= \frac{1}{3} \left[1 - 2\sqrt{1-3a} \cos \frac{\pi-\varphi}{3} \right], \\ y_3 &= \frac{1}{3} \left[1 - 2\sqrt{1-3a} \cos \frac{\pi+\varphi}{3} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\varphi = \arccos \left[\frac{1 - \frac{9}{2}a + \frac{\epsilon}{2}}{(1-3a)^{3/2}} \right]. \quad (10)$$

无外电场时, $\epsilon = 0$, 三个极值点分别为

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1-4a}), \\ y_2 &= \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1-4a}), \\ y_3 &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

本文的目的是研究 $T < T_0$ 的邻近温区的铁电相的电导机理, 例如取 $T_c - T_0 = 1.52 < (T_0 - T) < 60^{[3]}$, 这时有如下关系式:

$$\begin{aligned} \cos \frac{\pi+\varphi}{3} \Big|_{\epsilon=0} &= \frac{1}{2\sqrt{1-3a}}, \\ \cos \frac{\varphi}{3} \Big|_{\epsilon=0} &= \frac{1+3\sqrt{1-4a}}{4\sqrt{1-3a}}, \\ \cos \frac{\pi-\varphi}{3} \Big|_{\epsilon=0} &= \frac{3\sqrt{1-4a}-1}{4\sqrt{1-3a}}. \end{aligned} \quad (12)$$

对于零场和小场 $0 \leq \epsilon < 1$, 都有 $y_1 > y_2 > y_3$. 当 $\epsilon = 0$ 时, $V(y)$ 在 y_3 取极大值, 对应势垒, 在 y_1, y_2 取极小值, 对应势阱, 且 $V(y_1)|_{\epsilon=0} < V(y_2)|_{\epsilon=0}$. 当 $\epsilon \neq 0$ 时, 对于小场 $0 < \epsilon < 1$, 外电场会使得势函数曲线有一倾斜, 这将使双阱势的极值点有一小的偏移, 势阱深和势垒高也有一小的变动, 但仍保持 $V(y_1) < V(y_2)$. 外电场的另一个影响是 $\epsilon \neq 0$ 会对双阱势的存在区域发生变化. 当 $\epsilon = 0$ 时, 只要 $a < 0$, 就会有非对称的双阱势. 当 $0 < \epsilon < 1$ 时, 非对称双阱势存在的区域是 $a < a^* < 0$, 其中 a^* 表为

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{1}{12} \left(1 - 2\sqrt{1+8\epsilon} \cos \frac{\pi-\theta}{3} \right) < 0, \\ \theta &= \arccos \frac{1-20\epsilon-8\epsilon^2}{(1+8\epsilon)^{3/2}}. \end{aligned}$$

不过这不影响讨论, 因为所处理的范围是避开了热滞性的温区^[3].

质子电导是经由质子从一个势阱运动到另一个

势阱完成的, 这相当于离子缺陷沿氢键链转移^[5,6], 因此寻求方程(8)的孤子解应该满足如下边界条件: 当 $s \rightarrow -\infty$ 时, $y \rightarrow y_1$, 当 $s \rightarrow +\infty$ 时, $y \rightarrow y_2$; 或者当 $s \rightarrow +\infty$ 时, $y \rightarrow y_1$, 当 $s \rightarrow -\infty$ 时, $y \rightarrow y_2$. 采用相平面法^[7], 可以求出如下的扭结解:

$$y = \frac{y_1 + y_2}{2} - \frac{y_1 - y_2}{2} \tanh \frac{s}{2\Delta}, \quad (13)$$

其中 Δ 是扭结孤子宽度

$$\Delta = \eta \frac{\sqrt{2m'(c_0^2 - v^2)}}{y_1 - y_2}. \quad (14)$$

扭结孤子的速度也同时给出, 即

$$v = \eta \frac{c_0}{\sqrt{1 + \frac{m'\gamma^2}{2(1-3a)\cos^2 \frac{\pi+\varphi}{3}}}}, \quad (15)$$

其中 $\eta = \pm 1$ 是孤子的极性, 当 $\eta = 1$ 时, $\Delta > 0$, $v > 0$, 对应一个向右运动的反扭结; 当 $\eta = -1$ 时, $\Delta < 0$, $v < 0$, 对应一个向左运动的扭结. 由于电荷密度 $\rho \propto -\frac{\partial y}{\partial x}$, 所以无论是扭结还是反扭结, 都使电荷沿同一方向迁移.

实际上, 方程(8)还存在其他形式的扭结解, 例如文献[3]中的解式. 但计算表明, 其他扭结对应的能量比解式(13)对应的链能要高, 因而(13)式给出的孤子激发是低能态激发, 而且是对电导有贡献的解.

3 孤子迁移率

现在计算迁移率. 这可以利用外电场做功功率补偿阻尼力损失功率这一能量平衡关系来计算. 不过, 可以采用计算微分迁移率的方法, 这可以弄清孤子电导机理的条件. 考虑小场 $\epsilon \ll 1$ 将 v 按 ϵ 展开, 取零级项和一级项, 利用(10)(12)(15)各式, 得

$$v = v|_{\epsilon=0} + \frac{dv}{dE} \Big|_{\epsilon=0} E = v|_{\epsilon=0} + \mu E \quad (16)$$

$v|_{\epsilon=0}$ 是外电场为零的速度, μ 是迁移率, 分别是

$$v|_{\epsilon=0} = \frac{c_0}{\sqrt{1+2m'\gamma^2}}, \quad (17)$$

$$\mu = -\frac{6ec_0 C m' \gamma^2}{AB(1+2m'\gamma^2)^{3/2}}, \quad (18)$$

按照(17)式, 对于弱阻尼, $m'\gamma^2 \ll 1$ 则有 $v|_{\epsilon=0} \rightarrow c_0$, 由(14)式, $\Delta \rightarrow 0$, 于是连续极限近似条件不成立, 扭结孤子位形消失. 可见, 仅当 $m'\gamma^2 \sim 1$ 和

$m'\gamma^2 \gg 1$ 时,才会出现这种扭结电导机理. 应指出的是,扭结解(13)式是严格解,除了连续极限近似外,不含其他的近似条件. 按照(18)式,对于铁电相, $T < T_0$, $A < 0$, 有 $\mu > 0$. 按此表达式, μ 与温度的关系是 $\mu \propto (T_0 - T)^{-1}$, 因而临界指数是 1.

为了将(18)式的结果与以前的研究工作^[6,8]比较,将 μ 写成

$$\mu = \frac{6ec_0C^2m\gamma^2}{-A(B^2 + 2mC\gamma^2)^{3/2}}. \quad (19)$$

文献[6]中采用的对称双阱势是

$$V(u) = -\frac{1}{2}Au^2 + \frac{1}{4}Bu^4. \quad (20)$$

本文的非对称双阱势(2)式过渡到文献[6]的对称双阱势(20)式,相当于作一个代换: $A \rightarrow -A$, $B = 0$, $C \rightarrow B$. (19)式中施行此代换,有

$$\mu = \frac{3ec_0}{\gamma A} \sqrt{\frac{B}{2m}}. \quad (21)$$

这恰好是文献[6]的结果. 由于对称双阱势(20)式与 φ^4 链的双阱势^[8]仅差一个常数, (21)式的结果与文献[8]的结果一致.

4 结果与讨论

本文采用质子处在非对称双阱势中的氢键链模型,讨论了氢键铁电体在低温相的质子-孤子型电导机理,得到的低能态的扭结孤子解及其迁移率的表达式与文献[3]有所不同,也证明了当非对称双阱势过渡到对称双阱势时,所给出的结果与前期相关工作的结果完全一致,由迁移率的表达式(18), $\mu \propto -\frac{1}{A} \propto (T_0 - T)^{-1}$, 电导率是 $\sigma = Ne\mu$, N 是孤子密度. 考虑到 N 是温度的缓变函数,近似有 $\sigma \propto (T_0 - T)^{-1}$, 所以得出相变临界指数是 1. 而根据 Baranov 等人的实验结果^[3], $\sigma \propto (T_0 - T)^{-\gamma}$, $\gamma = 0.8-1.65$, 因而本文的结果与实验结果相符合. 显然,孤子密度的温度相关性仍有必要作进一步说明. 关于带有非对称双阱势的氢键链中的孤子核化率及孤子密度的讨论拟在后续工作进行.

感谢徐济钟教授对这项工作的帮助.

- [1] A. Gordon, *Solid State Commun.* **68**(1988) 885.
 [2] J. Z. Xu, J. N. Huang, *Phys. Lett.* **A197**(1995) 127.
 [3] A. Gordon, *Phys. Rev.* **B52**(1995) 6999.
 [4] R. Blinc, B. Žeks, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (North-Holland, Amsterdam, 1974).

- [5] A. S. Davydov, *Solitons in Molecular Systems* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991) p. 303.
 [6] A. Gordon, *Physica* **B146**(1987) 373.
 [7] A. Gordon, *Physica* **B138**(1986) 239.
 [8] J. Z. Xu, *Solid State Commun.* **76**(1990) 557.

SOLITON CONDUCTIVITY IN HYDROGEN-BONDED FERROELECTRICS

YUAN DE-RONG QIAO LING-ZHI

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

(Received 25 May 2000; revised manuscript received 8 September 2000)

ABSTRACT

A. Gordon first studied solitonic conductivity in some hydrogen-bonded ferroelectric materials, using the hydrogen-bonded chain model with asymmetric double-well potential, and gave the kink solution and expression for its mobility. However, kink solitons making contribution to proton-solitonic conductivity should be the solitons corresponding to proton transfer between two wells. For this reason, we suggest revising Gordon's result, giving a low-energy-state kink solution and a new expression for its mobility. With the asymmetric double-well potential transforming to the symmetric one, this expression is reduced exactly to the same form as previous research result. This expression shows that the phase-transition critical index is 1.

Keywords : hydrogen-bonded ferroelectrics, ferroelectric phase, soliton mobility

PACC : 0340