

УДК 537.312

ДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ БЬЕРРУМА  
И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ  
В ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ ЛЬДА

А. И. Сергиенко

Найдено точное решение, описывающее движение  $D$ - и  $L$ -дефектов в цепях молекул воды (нитях Бернала—Фаулера) под действием электрического поля. Показано, что при определенном критическом значении поля протонный ток станет определяться не подвижностью дефектов, а подвижностью собственно протонов, поэтому на вольт-амперной характеристике будет наблюдаться излом.

Во льду, в тонких слоях воды, в некоторых органических соединениях отмечена высокая проводимость [1-3]. При теоретическом рассмотрении движения протонов (дырок) в подобных системах выделяют упорядочение цепи молекул воды — нити Бернала—Фаулера [4] (рис. 1, а). Если к крайней левой молекуле такой цепи подойдет протон, он может образовать ковалентную связь с атомом кислорода, а собственный протон этой молекулы перейдет к следующей (рис. 1, б). В результате последовательного повторения этого процесса произойдет перенос протона по цепи. При этом сама цепь перейдет в такое положение, при котором перенос следующего протона будет уже невозможен (рис. 1, в). Для этого необходимо вернуть все молекулы в исходное положение. Если повернуть крайнюю левую молекулу вокруг ОН-связи, перпендикулярной оси цепи, то образуется так называемый  $D$ -дефект Бьеррума [5] (рис. 1, г). Последовательные повороты всех молекул или, другими словами, движение  $D$ -дефекта слева направо вернет цепь в исходное положение. К нему можно прийти, начиная повороты с правого конца цепи, при этом образуется  $L$ -дефект Бьеррума, который будет двигаться справа налево (рис. 1, з). Таким образом, только после прохождения дефекта Бьеррума возможно движение второго протона. Следовательно, протонный ток имеет две взаимосвязанные и неразрывные составляющие. При прохождении протона по цепи переносится только 0.64 протонного заряда, а остальные 0.36 переносятся дефектом Бьеррума [6].

Изложенная здесь схема была предложена Н. Д. Соколовым в 1955 г. [7]. Теория переноса протонов (дырок) в виде солитонов развита А. С. Давыдовым с соавторами [8], а описание движения дефектов Бьеррума — автором [9-11]. Однако вышеназванные работы рассматривали движение свободных протонов и дефектов в отсутствие электрического поля и без учета диссипации. В настоящей работе эти факторы, определяющие протонный ток, учтены. Полученные выводы могут быть проверены экспериментально.

Молекулы воды обладают постоянным дипольным моментом. Можно записать энергию диполь-дипольного взаимодействия молекул в цепи Бернала—Фаулера в виде

$$H_d = - \sum_n \frac{p^2}{2a^3} \{ \cos(\chi_{n+1} - \chi_n) + 3 \cos(\chi_{n+1} + \chi_n) \},$$

где  $p=d \sin \theta_0$  — проекция дипольного момента молекулы воды  $d$  на плоскость  $xz$  (рис. 2),  $\theta_0$  — фиксированный угол,  $\chi_n$  — угол отклонения  $p$  от оси цепи  $z$  для  $n$ -й молекулы,  $a$  — шаг цепи. Экспериментально измеренная величина  $d$  для водных систем лежит в интервале  $1.86-2.6D$  [12].

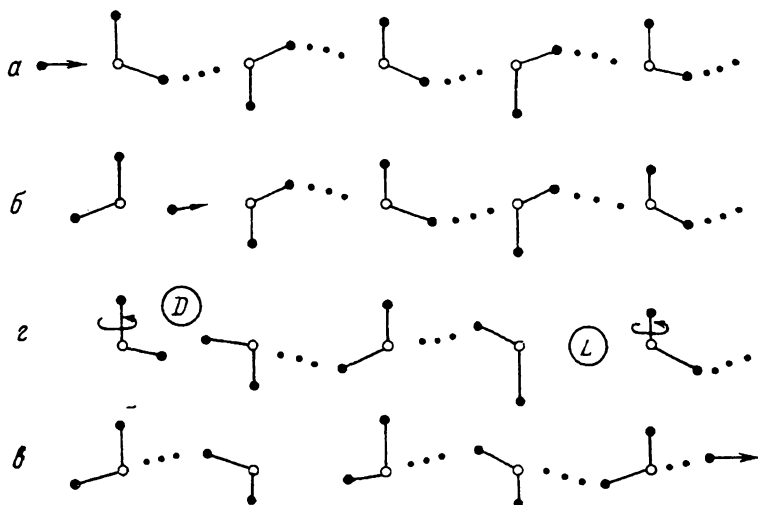


Рис. 1. Нить Бернала—Фаулера в различных фазах прохождения протона и дефектов Бьеррума  $D$  и  $L$ .

Исходя из нее можно оценить эффективную длину дипольного момента  $r=d/2e$ , где  $e$  — заряд протона, и получить, что  $r=0.19-0.24 \text{ \AA}$ , тогда как  $a=2.6-3.0 \text{ \AA}$ . Следовательно,  $r \ll a$ , и диполи можно рассматривать как точечные. Положение молекулы в пространстве полностью определяется углом  $\chi_n$ . Будем считать, что в отсутствие дефектов все молекулы цепи находятся в положении равновесия  $\chi_0=\pi$ . Другое положение равновесия

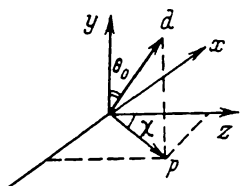


Рис. 2. Положение молекулы в пространстве определяется углами  $\theta_0$  и  $\chi$ .  $z$  — ось цепи; вращение происходит вокруг ОН-связи, лежащей на оси  $y$ .

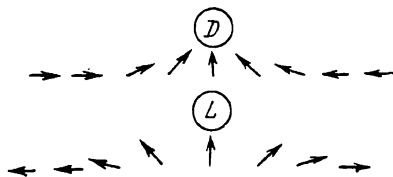


Рис. 3.  $D$ - и  $L$ -дефекты Бьеррума. Стрелки обозначают проекции дипольных моментов молекул на плоскость  $xz$ .

$\chi'_0=0$ . Другими словами можно сказать, что цепь диполей находится в двухъямном потенциале

$$H_h = \sum_n \epsilon \sin^2 \chi_n,$$

минимумы которого разделены барьером величины  $\epsilon$ . Этот потенциал описывает все остальное взаимодействие между молекулами, помимо диполь-дипольного. Кинетическая энергия вращения молекулы имеет вид

$$H_k = \sum_n \frac{I}{2} (\dot{\chi}_n)^2,$$

где  $I$  — момент инерции, соответствующий вращению вокруг ОН-связи. Будем рассматривать достаточно медленные повороты молекул, при которых вращение одной молекулы благодаря диполь-дипольному взаимо-

действию успевает передаваться на соседние, и поэтому в повороте будет участвовать сразу несколько молекул. При этом разность  $|\chi_{n+1} - \chi_n| \ll \pi$  и по ней можно провести разложение в  $\hat{H}_d$ , а потом использовать континуальное приближение, т. е. заменить дискретные функции от  $n$  на непрерывные от  $\xi$  по правилу

$$\chi_n(t) = \chi(\xi, t), \quad \chi_{n\pm 1}(t) = \chi(\xi, t) \pm \chi_\xi(\xi, t) + \frac{1}{2} \chi_{\xi\xi}(\xi, t).$$

Рассмотрим сначала свободное движение молекул без электрического поля и диссипации. Тогда, выбирая  $\chi$  и  $I\chi_t$  в качестве обобщенных координат и импульсов, можно записать уравнения Гамильтона и получить из них уравнение движения, которое в континуальном приближении имеет вид

$$v_0^2 \chi_{\xi\xi} - \chi_{tt} = \omega_0^2 \sin 2\chi,$$

здесь  $v_0 = p/\sqrt{2a^3I}$  определяет скорость распространения вращательных колебаний (либраций) по цепи  $V_0 = av_0$ ,  $\omega_0^2 = (\epsilon + 3p^2/a^3)/I$  определяет величину потенциального барьера между положениями равновесия  $\chi_0 = \pi$  и  $\chi'_0 = 0$  с учетом диполь-дипольного взаимодействия. Это уравнение синус-Гордона с двойным углом. Физическая интерпретация его решений имеет ряд отличий от интерпретации решений обычного уравнения синус-Гордона [11]. Здесь мы рассмотрим только кинковое решение этого уравнения вида  $\chi(\xi, t) = \chi(\xi - vt)$

$$\chi(\xi, t) = \arccos [\pm \text{th } \mu (\xi - \xi_0 - vt)],$$

где  $\mu = \sqrt{2} \omega_0 / v_0 \sqrt{1 - S^2}$  — параметр локализации, определяющий размеры дефекта  $\Delta = aN$ ; здесь  $N = 2\pi/\mu$  — число молекул, одновременно участвующих в повороте;  $S = v/v_0 < 1$ . Это выражение описывает переход диполей из  $\chi_0 = 0$  в  $\chi'_0 = \pi$  (знак +), т. е.  $L$ -дефект Бьеррума и обратный переход из  $\chi_0 = \pi$  в  $\chi'_0 = 0$  (знак -) —  $D$ -дефект Бьеррума (рис. 3). Причем скорость дефектов  $V = av$  является свободным параметром.

Рассмотрим теперь действие поля и диссипации. Энергия молекулы (дипольного момента) в электрическом поле напряженности  $E$ , направленном вдоль оси  $Z$ , равна

$$H_E = - \sum_n E p \cos \chi_n.$$

Учтем эту энергию в гамильтониане, а в уравнение движения введем член, описывающий диссипацию. Из общих соображений он пропорционален скорости поворота диполя  $\chi_t$ . Тогда уравнение движения принимает вид

$$v_0^2 \chi_{\xi\xi} - \chi_{tt} + \gamma \chi_t = \omega_0^2 \sin 2\chi + E p \sin \chi,$$

где  $\gamma$  — коэффициент диссипации. Его точные решения имеют такой же вид, что и для свободных дефектов, однако скорость не будет свободным параметром, а будет определяться величиной поля и параметрами системы

$$V_E = V_0 / \sqrt{1 + \alpha^2 / E^2},$$

где  $\alpha = \sqrt{2} \gamma \omega_0 / p$ . Видно, что при  $E = 0$ ,  $V_E = 0$ , а при  $E \rightarrow \infty$ ,  $V_E \rightarrow V_0$  — предельной скорости движения дефекта. С другой стороны, при  $\gamma \rightarrow \infty$ ,  $V_E \rightarrow 0$ , а при  $\gamma = 0$ ,  $V_E = V_0$  — в отсутствие трения дефект под действием поля разгоняется до своей предельной скорости.

Однако увеличивать  $E$  до  $\infty$  не имеет смысла, поскольку если энергия диполя в поле станет равной величине барьера, разделяющего положения равновесия ( $\chi_0 = \pi$  и  $\chi'_0 = 0$ ), переход между ними может произойти из-за малейших флуктуаций, т. е. сразу после прохождения протона. Действительно, из гамильтониана

$$H = H_k + H_h + H_d + H_E$$

находим, что положение максимума барьера между положениями равновесия  $\chi_0 = \pi$  и  $\chi'_0 = 0$  равно

$$\chi_{\max} = \arccos \frac{-E\rho}{2(\epsilon + 3\rho^2/a^3)} \leq \pi.$$

При  $\chi_{\max} = \pi$  положение  $\chi_0 = \pi$  перестает быть положением равновесия, отсюда можно определить критическое поле

$$E_c = \frac{2}{\rho} \left( \epsilon + \frac{3\rho^2}{a^3} \right).$$

Из физических соображений ясно, что подвижность протонов и дефектов Бьеррума различна, так как она основана на разных процессах: в одном случае — это скачок относительно легкого протона, а в другом — поворот целой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . По данным работы [13], подвижность протона во льду  $\sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/вольт·с, а подвижность дефектов Бьеррума  $\sim 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/вольт·с, т. е. дефекты — более медленные квазичастицы, и поэтому величина тока должна лимитироваться именно ими. Однако при  $E \geq E_c$  возврат молекул в первоначальное положение будет происходить сразу же после прохождения протона, поэтому определяющую роль в токе при  $E \geq E_c$  начнут играть протоны, и, следовательно, на вольт-амперной характеристике будет наблюдаться излом. При  $d = 2.2D$ ,  $a = 2.6 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 3.24$  ккал/моль, [9], получаем  $E_c = 3 \cdot 10^8$  вольт/см.

В заключение отметим, что параметр локализации  $\mu$ , зависящий от скорости, также будет определяться величиной  $E$ . С ростом  $E$  локализация будет усиливаться, а размер дефекта  $\Delta$  уменьшаться. Энергия дефекта Бьеррума (как  $D$ , так и  $L$ ), отсчитанная от уровня

$$\epsilon^0 = - \sum_n \frac{d^2}{2a^3} \{1 + \cos^2 \theta_0 + 3 \sin^2 \theta_0\},$$

равна

$$\epsilon_E = 2\sqrt{2} I_{\nu_0} \omega_0 \sqrt{1 - V_E^2/V_0^2}$$

и также зависит от величины  $E$ . Энергия образования дефекта, т. е. минимальная энергия, которую он может иметь, получается при  $V_E = 0$  или  $E = 0$ . Для приведенных выше параметров системы  $\epsilon_{E=0} = 11.18$  ккал/моль, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

Таким образом, в предложенной одномерной модели естественным образом получены постулированные ранее дефекты Бьеррума. Действие поля, которое само по себе должно упорядочить хаотическое движение свободных дефектов в объеме, т. е. выделить направление движения, будет, следовательно, приближать реальную ситуацию в кристалле к модельной. Более того, оказывается, поле не только не портит результаты, полученные для свободных дефектов, но позволяет определить неизвестные ранее параметры решения (скорость и локализацию) через поле и параметры самой цепи, а, кроме этого, учесть диссипацию, которую для свободных дефектов невозможно было учесть в принципе.

Замечательным фактом является и то, что форма решения при этом абсолютно не изменяется, и, следовательно, результаты, полученные ранее для свободных дефектов, можно применить для динамических. Так, в [11] было показано, что взаимодействие  $D$ - и  $h$ -дефекта всегда происходит упруго, и, следовательно, никакой аннигиляции, бывшей до сих пор общим местом, в действительности быть не может.

Из результатов работы легко определить зависимость тока и проводимости от поля. Действительно, плотность тока в образце можно записать как

$$j = eCV_E = \frac{eCV_0E}{\sqrt{a^2 + E^2}},$$

следовательно, удельная проводимость

$$\sigma = \frac{eCV_0}{\sqrt{a^2 + E^2}}.$$

Здесь  $e$  — заряд протона,  $C$  — суммарная концентрация  $D$ - и  $h$ -дефектов Бьеррума. Достаточно учесть только  $C$ , а не концентрацию всех носителей — протонов, дырок и дефектов, поскольку полный заряд  $e$  в стационарном режиме переносится в результате последовательного прохождения ионного и бьеррумовского дефектов. Хотя  $C$  трудно оценить количественно, но качественную форму зависимости  $j$  от  $E$  можно сравнить с экспериментом.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Workman E. T., Truby F. H., Drost-Hansen W.* Phys. Rev., 1954, vol. 94, N 4, p. 1073.
- [2] *Пак В. Н., Венцов Н. Г.* ЖФК, 1980, т. IV, № 2, с. 399—402.
- [3] *Vanderkoy T., Cuthbert T. D., Petch H. E.* Canad. T. Phys., 1964, vol. 42, p. 1871—1878.
- [4] *Онсагер Л., Дьюни М.* В кн.: Термодинамика необратимых процессов. М.: ИЛ, 1962.
- [5] *Bjerrum N. K.* Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 1951, vol. 27, N 1, p. 3—56.
- [6] *Eigen M., DeMaeyer L.* Self-Dissociation and Protonic Charge Transport in Water and Ice. Proc. Royal. Soc. London, 1958, vol. A247, N 1251, p. 505—533.
- [7] *Соколов Н. Д.* Водородная связь. УФН, т. VII, № 2, с. 205—278.
- [8] *Antonchenko V. Ya., Davydov A. S., Zolotariuk A. S.* Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 115, 2, p. 631—640.
- [9] *Сергиенко А. И.* УФЖ, 1986, т. 31, № 11, с. 1637—1642.
- [10] *Сергиенко А. И.* Препринт АН УССР, Ин-т теорет. физики, 86-110Р, Киев, 1985. 11 с.
- [11] *Сергиенко А. И.* Препринт АН УССР, Ин-т теорет. физики, 86-124Р, Киев, 1986. 12 с.
- [12] *Юхневич Г. В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
- [13] *Nagle T. F., Morowitz H. T.* Proc. Nath. Acad. Sci. USA, 1978, vol. 75, N 1, p. 298—302.

Институт теоретической  
физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
7 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
4 ноября 1987 г.