

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ВОРОБІЙОВ Олег Анатолійович

УДК 538.9, 538.931, 538.911, 53.072

**КОРЕЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ У КВАЗІОДНОВИМІРНИХ  
ІОННИХ (ПРОТОННИХ) ПРОВІДНИКАХ**

01.04.02 – теоретична фізика

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2009

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий керівник – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Стасюк Ігор Васильович**, завідувач відділу квантової статистики Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук, професор **Левицький Роман Романович**, провідний науковий співробітник відділу модельних спінових систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів;
- кандидат фізико-математичних наук **Красноноговець Володимир Васильович**, старший науковий співробітник відділу теоретичної фізики Інституту фізики НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться 14 жовтня 2009 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011 Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано 12 вересня 2009 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,  
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є. Крохмальський

**Актуальність теми.** Важливою проблемою сучасної фізики, що викликає велике зацікавлення з боку як експериментаторів, так і теоретиків, є дослідження явищ у системах з іонною та протонною провідністю. Увага до таких систем зумовлена постійно зростаючими можливостями їх практичних застосувань - у якості твердих електролітів у конденсаторах і акумуляторних батареях, а також у мембранах паливних комірок [Padma Kumar P., Yashonath S., *Journal of Chemical Sciences*, 2006, **118**, 135]. Особливу увагу в зв'язку з цим привертають суперіонні (суперпротонні) кристалічні провідники, для яких характерною є наявність високотемпературної фази з високою провідністю, носіями струму в якій є іони (протони).

Іонні провідники відомі ще з часів Фарадея [Faraday M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1838, **128**, 1], але найбільшого поштовху для розвитку цього напрямку у фізиці твердого тіла дало відкриття у 1960-х роках сполук, де носіями струму є іони срібла ( $\alpha$ -AgI, Ag<sub>2</sub>S). Для цих сполук характерною є наявність високотемпературної фази з високою іонною провідністю, що згодом дістала назву суперіонної (як і самі кристали). Подальші дослідження призвели до відкриття нового класу таких систем, де носіями заряду є іони водню, тобто протони. При низьких температурах дані кристали є сегнетоелектриками або сегнетоеластиками, а при підвищенні температури вони переходять у суперпротонну фазу; провідність при цьому може зростати на декілька порядків (до їх числа відносяться системи MeH(XO<sub>4</sub>), де Me=Cs, Rb, NH<sub>4</sub>; X=S, Se). Численні структурні дослідження показали, що у низькотемпературних фазах іони (протони) знаходяться у чітко зафіксованих положеннях, тоді як у високотемпературній фазі вони розподілені з рівною імовірністю між декількома позиціями у елементарній комірці.

Для теоретичного опису процесів іонного та протонного транспорту на мікроскопічному рівні широко використовуються ґраткові моделі, як на основі статистики Фермі, так і на основі статистики Паулі. Зокрема підхід на основі моделі ґраткового газу та статистики Паулі був розвинений в роботах Магана та співавторів [Pardee W.J. and Mahan G.D., *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **15**, 310]. При розрахунку провідності авторам вдалося добитися узгодження з деякими експериментальними даними. Проте, з одного боку, ними не було враховано короткосяжні кореляції між іонами, а з іншого, при розрахунках коефіцієнта провідності за теорією збурень враховувався лише перший внесок, що не включав іонного переносу. Одні з перших успішних спроб квантового опису протонних провідників на основі статистики Фермі були зроблені у роботах Плакіді [Plakida N.M., *Physica Status Solidi (b)*, 1986, **135**, 133] та Салейди і Джавадова [Salejda W. and Dzhabadov N.A., *Physica Status Solidi (b)*, 1990, **158**, 119], однак в цих роботах було використане спрощене одноямне наближення для потенціалу протона на водневому зв'язку. Більш повна модель, що дістала назву орієнтаційно-тунельної та описувала перенос протонів

на основі механізму Гроттхусса і враховувала можливість кореляцій між протонами, була запропонована в [Stasyuk I.V. and Ivankiv O.L. and Pavlenko N.I., Journal of Physical Studies, 1997, **1**, 418], а у ряді робіт на основі цієї моделі при врахуванні взаємодії з фононами описано широке коло ефектів у суперіонних кристалах [Stasyuk I.V., Pavlenko N.I. and Hilczer B., Phase transitions, 1997, **62**, 135; Pavlenko N.I., Journal of Physics: Condensed Matter, 1999, **11**, 5099].

Саме орієнтаційно-тунельна модель найбільш повно характеризує мікроскопічну динаміку протонів в суперпротонних кристалах та багатьох інших протонних провідниках. До того ж гамільтоніан цієї моделі простим спрощенням може бути зведений до гамільтоніана безспінової ферміонної моделі, відомої як в теорії іонного транспорту [Lorenz B., Physica Status Solidi (b), 1980, **101**, 297], так і в теорії сильноскорельованих електронних систем. Однак для повного мікроскопічного опису слід звернути особливу увагу на врахування короткосяжних кореляцій. В згаданих вище роботах вони не враховувалися або вважалися малими. В той же час експериментальні дослідження та квантово-хімічні розрахунки твердять, що в реальних кристалах такі кореляції можуть бути великими і, відповідно, суттєво впливати на поведінку системи. Інший сигнал щодо важливої ролі короткосяжних кореляцій ми отримуємо з численних робіт в теорії електронних систем, що ґрунтувалися на моделі Хаббарда, Фалікова-Кімбала та інших. Вони свідчать про те, що саме правильне врахування кореляцій дозволяє описати все багатство фізичних процесів у таких системах. Разом з тим, на відміну від сильноскорельованих електронних систем, кореляції між протонами (іонами) є нелокальними, тому відомі підходи та методи електронних теорій не можуть бути просто перенесені на ферміонні моделі іонних та протонних провідників.

У даній роботі нашим завданням було розробити підходи (використовуючи також і досвід теорії сильноскорельованих електронних систем), що дозволять враховувати короткосяжні іонні (протонні) кореляції вже в гамільтоніані нульового наближення. Розвинені методи застосовані нами до одновимірних об'єктів, однак вони також можуть бути поширені на дво- та тривимірний випадки. З іншого боку саме вздовж таких ланцюжкових структур відбувається перенос заряду в багатьох системах - в протонному провіднику  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$  [Pietraszko A., Goslar J., Hilczer W. and Szczepanska L., Journal of Molecular Structure, 2004, **688**, 5], деяких суперіонних (суперпротонних) провідниках, зокрема  $\text{CsHSO}_4$  [Lahajnar G., Blinc R., Dolinšek J., Arčon D. and Slak J., Solid State Ionics, 1997, **97**, 141], координаційних полімерах на зразок дигідрату оксалату заліза  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нанотрубках [Yamada M., Mingdeng W., Honma I. and Haoshen Z., Electrochemistry communications, 2006, **8**, 1549] тощо. Більше того, завдяки врахуванню як переносу іонів (протонів), так і взаємодій між ними, одновимірні системи демонструють багату фізику та дозволяють описати цілий ряд ефектів, що спостерігаються в реальних об'єктах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем “Термодинаміка та кінетика псевдоспін-ферміонних моделей локально-ангармонічних кристалічних і молекулярних систем з сильними хаббардівськими кореляціями” (держреєстрація No 0199U000670), “Дослідження колективних іонних та електрон-іонних процесів у твердих тілах на основі ферміонних граткових моделей” (держреєстрація No 0102U000217), “Розвиток аналітичних методів теорії енергетичного спектру та динаміки сильнокорельованих систем частинок” (держреєстрація No 0105U002085) і “Моделювання фізичних властивостей квантових граткових систем з багаточастинковими кореляціями” (держреєстрація No 0108U001154) та проекту Державного Фонду Фундаментальних Досліджень Міннауки України “Іонний та електронний транспорт в іонних провідниках та матеріалах з вузькими електронними зонами провідності” (держреєстрація No 02.07/266).

**Метою даної дисертації** є мікроскопічний опис систем з іонною та протонною провідністю, що включає:

- розвиток аналітичних методів, які дозволяють враховувати короткосяжні нелокальні кореляції та перенос частинок в рамках ферміонних моделей при розрахунку енергетичного спектру та термодинамічних характеристик;
- дослідження впливу короткосяжних кореляцій на енергетичний спектр одновимірних систем з іонним та протонним типами провідності, що описуються гратковими моделями на основі статистики Фермі;
- дослідження перебудови енергетичного спектру при зміні температури та вивчення ефектів, що мають місце в околі суперіонного переходу;

**Об'єктом дослідження** у цій роботі є явища, що відбуваються в системах з іонною та протонною провідністю та зумовлені сильними короткосяжними кореляціями. **Предметом дослідження** є енергетичний спектр таких систем як при половинному заповненні, так і при інших концентраціях носіїв заряду. Для вирішення поставлених задач у роботі **використані такі методи**: техніка операторів Хаббарда, метод розкладів за незвідними частинами функцій Гріна, діаграмна техніка та виділення незвідних частин за Ларкіним для підсумовування рядів теорії збурень у методі температурних (мацубарівських) функцій Гріна, метод трансфер-матриці, наближення когерентного потенціалу (НКП) та його узагальнення, метод точної діагоналізації.

#### **Наукова новизна одержаних результатів**

- На основі ферміонних моделей одновимірного іонного та протонного провідників описано перебудову енергетичного спектру таких систем під впливом короткосяжних кореляцій.
- Метод розкладів за незвідними частинами функцій Гріна, відомий для моделі

Хаббарда та подібних моделей, перенесено та адаптовано до ферміонних систем з нелокальними короткосяжними кореляціями, якими є, зокрема, ферміонні ґраткові моделі іонного та протонного провідника. Цей метод дозволив врахувати прямі двочастинкові короткосяжні взаємодії в гамільтоніані нульового наближення та будувати теорію збурень за ефективними багаточастинковими кореляціями, що описують процеси розсіяння.

- На основі підходу, що враховує асиметричне внутрішнє поле, продемонстровано можливість існування в системі розшарування на області з різною концентрацією протонів, а також запропоновано інтерпретацію передперехідного ефекту, що спостерігається на експерименті в багатьох суперпротонних кристалах в околі переходу до суперпротонної (суперіонної) фази.

- Запропоновано узагальнення методу когерентного потенціалу, що дозволяє враховувати сильні короткосяжні кореляції між найближчими сусідами. Ефективна одновузлова задача проектується на підпростори, що визначаються заповненням станів найближчого оточення даного вузла. Метод передбачає узагальнення на дво- та тривимірний випадки.

- На прикладі одновимірних систем при половинному заповненні продемонстровано можливість температурного переходу типу діелектрик-метал при підвищенні температури у іонних (протонних) провідниках, пов'язаного зі зникненням зарядовпорядкованого стану, що існує при низьких температурах. Перехід має квазінеперервний характер, що на густині станів проявляється як поступове збільшення кількості станів у енергетичній щілині. Це узгоджується з ефектом, що супроводжує суперіонний перехід в багатьох кристалах та виявляється в плавному наростанні провідності починаючи з температур нижчих за температуру переходу.

- Для одновимірних скінченних ланцюжків з протонним (іонним) типом провідності, що описуються ферміонними моделями, за допомогою методу точної діагоналізації вперше проведено розрахунок одночастинкової функції Гріна та досліджено відповідні густини станів. Проведені розрахунки підтвердили характер спектру та особливості його перебудови, отримані на основі аналітичних підходів.

Можна вказати на кілька головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. Підтверджено важливість врахування короткосяжних кореляцій між іонами (протонами) для правильного опису іонних та протонних провідників на основі ферміонних ґраткових моделей. Розвинена в роботі діаграмна техніка, що базується на розкладах за незвідними частинами функцій Гріна, дозволяє проаналізувати природу ефективних взаємодій у різних порядках теорії збурень, та надає можливість проводити

розрахунки у вищих наближеннях. Запропоноване в роботі узагальнення методу когерентного потенціалу показало свою ефективність та дозволило описати суттєві особливості спектру одновимірних систем. Цей підхід може бути узагальнений для розрахунку спектру та термодинамічних характеристик дво- та тривимірних систем з іонною та протонною провідністю.

До **особистого внеску здобувача** можна зарахувати співучасть у розробці діаграмної техніки в рамках методу розкладів за незвідними частинами функцій Гріна. Автором отримано остаточні вирази для одночастинкових функцій Гріна як в рамках наближень на основі розкладів за незвідними частинами функцій Гріна, так і в рамках підходу узагальненого когерентного потенціалу. На основі цих виразів ним розраховано густини станів і залежності країв зон та хімічного потенціалу від концентрації, а також здійснено аналіз цих результатів. Автором проведено усі числові розрахунки, результатом яких є відповідні графіки наведені в роботі.

**Апробація роботи** здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів дисертації на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідалися, дискутувалися і опубліковані у матеріалах таких конференцій: XIV Польсько-чеська нарада “Структурні та сегнетоелектричні фазові переходи” (Свіноуйсьце, Польща, 2000); 12-та Загальна конференція Європейського фізичного товариства EPS-12 “Сучасні напрямки у фізиці”. (Будапешт, Угорщина, 2002); VI Українсько-польська та II Східноєвропейська наради з фізики сегнетоелектриків UPEMFP’ 2002 (Ужгород-Синяк, 2002); 10-та Європейська нарада з сегнетоелектриків EMF2003 (Кембридж, Великобританія, 2003); 10-та конференція по переносу та споріднених явищах (Мірамар-Трієст, Італія, 2003); Березнева нарада Американського фізичного товариства (Монреаль, Канада, 2004); 20-та Загальна конференція Відділення Конденсованого стану Європейського фізичного товариства CMD20 (Прага, Чехія, 2004); Робоча нарада НАТО “Просторові ефекти та нелінійність у фероїках” (Львів, 2004); Щорічна конференція в Україні “Статистична фізика 2005: Сучасні проблеми та нові застосування” (Львів, 2005); VIII Українсько-польська та III Східноєвропейська нарада з фізики сегнетоелектриків (Львів, 2006); RCBJSF-9 Російсько-СНД-Балтійсько-Японський симпозіум з сегнетоелектриків (Вільнюс, Литва, 2008); IX Українсько-польська та XXIX Міжнародна наради з фізики сегнетоелектриків (Краків, Польща, 2008).

**Результати** викладені в дисертації, **опубліковано** у шести статтях у реферованих журналах, зазначених у переліках ВАК України, двох препринтах, а також в матеріалах та тезах дванадцяти міжнародних конференцій.

**Дисертація складається** з вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків і списку використаних джерел. Робота викладена на 111 сторінках (разом з літературою –

131 сторінок), включає бібліографічний список, що містить 182 найменування у вітчизняних та закордонних виданнях.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому розділі** наведено приклади систем з іонною та протонною провідністю, обговорено ряд явищ, що спостерігаються в них, розглянуто методи та моделі, що використовуються для опису таких систем.

**Другий розділ** присвячено розвитку та застосуванню підходу, що дозволяє врахувати короткосяжні кореляції в системах з іонною та протонною провідністю, - методу розкладів за незвідними частинами функцій Гріна. Показано, що врахування короткосяжних кореляцій в гамільтоніані нульового наближення приводить до розщеплення в спектрі підсистеми рухомих частинок, зумовлюючи його зонну структуру.

Для опису одновимірного протонного провідника використовується орієнтаційно-тунельна модель [Stasyuk I.V., Ivankiv O.L. and Pavlenko N.I., Journal of Physical Studies, 1997, **1**, 418]. Гамільтоніан моделі

$$H = H_c + H_t + H_d - \mu N; \quad (1)$$

$$H_c = \sum_i \left[ \varepsilon(1-n_{ib})n_{i+1,a} + \varepsilon n_{ib}(1-n_{i+1,a}) + w n_{ib} n_{i+1,a} + w'(1-n_{ib})(1-n_{i+1,a}) \right],$$

$$H_t = \sum_i \left[ \Omega_0 (c_{ia}^+ c_{ib} + c_{ib}^+ c_{ia}) + \Omega_R (c_{ib}^+ c_{i+1,a} + c_{i+1,a}^+ c_{ib}) \right],$$

$$H_d = \sum_i [U n_{ia} n_{ib} + V(1-n_{ia})(1-n_{ib})],$$

$$N = \sum_i (n_{ia} + n_{ib}),$$

враховує двостадійний перенос протонів в дусі механізму Гроттхуса (перескок між позиціями  $a$  і  $b$  на водневому зв'язку з частотою  $\Omega_0$  та перескок між зв'язками з частотою  $\Omega_R$ ) та короткосяжні кореляції двох типів між протонами: що відповідають енергіям формування L- та D-дефектів (параметри  $U$  та  $V$ ) та енергіям слейтерівських конфігурацій поблизу іонної групи (параметри  $w$ ,  $w'$  та  $\varepsilon$ ). З використанням параметрів  $V_{ef} = U + V$  і  $w_{ef} = w + w' - 2\varepsilon$  гамільтоніан переписується у формі

$$H = (\varepsilon - \mu) \sum_i (n_{ia} + n_{ib}) + V_{ef} \sum_i n_{ia} n_{ib} + w_{ef} \sum_i n_{ib} n_{i+1,a} + \Omega_0 \sum_i (c_{ia}^+ c_{ib} + c_{ib}^+ c_{ia}) + \Omega_R \sum_i (c_{ib}^+ c_{i+1,a} + c_{i+1,a}^+ c_{ib}), \quad (2)$$

У разі спрощення до однопідграткового випадку ( $V_{ef} = w_{ef} \equiv V$ ,  $\Omega_0 = \Omega_R \equiv t$ ) цей гамільтоніан набуває вигляду



$$H=(\varepsilon-\mu)\sum_i n_i+t\sum_i (c_{i+1}^+c_i+c_i^+c_{i+1})+V\sum_i n_i n_{i+1}, \quad (3)$$

що відповідає безспіновій ферміонній моделі, яка описує, зокрема, системи з іонним типом провідності [Lorenz B., Physica Status Solidi (b), 1980, **101**, 297]. Це дозволяє в рамках модельного опису розглядати одновимірний іонний провідник як однопідграткову границю одновимірного протонного провідника з водневими зв'язками.

Для знаходження одночастинкового протонного спектру проведено розрахунок функції Гріна  $-\langle T_\tau \tilde{c}_{i\alpha}(\tau)\tilde{c}_{j\beta}^+(\tau')\rangle$  застосовуючи термодинамічну теорію збурень за степенями переносу; при цьому короткосяжні кореляції були включені в гамільтоніан нульового наближення. Внаслідок нелокальної природи короткосяжних кореляцій, що містяться в гамільтоніані нульового наближення, для знаходження середніх від операторів народження-знищення не могла бути застосована теорема Віка в її стандартному формулюванні. В роботі використано підхід, запропонований Москаленко зі співавторами для моделей типу Хаббарда [Владимир М.И., Москаленко В.А., Теоретическая и математическая физика, 1990, **82**, 428], в рамках якого вводилися незвідні частини  $\Gamma^{(i)}$  функцій Гріна. Зокрема, незвідна частина другого порядку

$$\Gamma_{12,34}^{(2)} = -\langle T c_1 c_2^+ c_3^+ c_4 \rangle_0 - g_{12}^0 g_{43}^0 + g_{13}^0 g_{42}^0. \quad (4)$$

Така процедура дозволяє уникнути додаткових розкладів за степенями взаємодії при розрахунку багаточастинкових середніх, що виникають у вищих порядках теорії збурень за переносом. Використовуючи формалізм Ларкіна для граткової функції Гріна  $G = \Sigma + \Sigma t G$ , можна записати внески в повну незвідну частину за Ларкіним  $\Sigma$  як розклад за незвідними частинами  $\Gamma^{(n)}$

$$\begin{aligned} \Sigma_{i\alpha,j\beta}(\tau-\tau') &= g_{i\alpha,j\beta}^0(\tau-\tau') - \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{m\mu,n\nu} \tilde{t}_{m\mu,n\nu} \Gamma_{i\alpha,j\beta,m\mu,n\nu}^{(2)}(\tau,\tau',\tau_1,\tau_1) + \\ &\int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_{\substack{m\mu,n\nu \\ k\gamma,l\delta}} \tilde{t}_{m\mu,n\nu} \tilde{t}_{k\gamma,l\delta} \Gamma_{i\alpha,j\beta,m\mu,n\nu,k\gamma,l\delta}^{(3)}(\tau,\tau',\tau_1,\tau_1,\tau_2,\tau_2) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Такий розклад дозволяє побачити, що незвідна частина за Ларкіним формується з ефективних багаточастинкових взаємодій та ліній переносу. Для класифікації внесків у незвідну частину за Ларкіним та повну функцію Гріна побудовано відповідну діаграмну техніку.

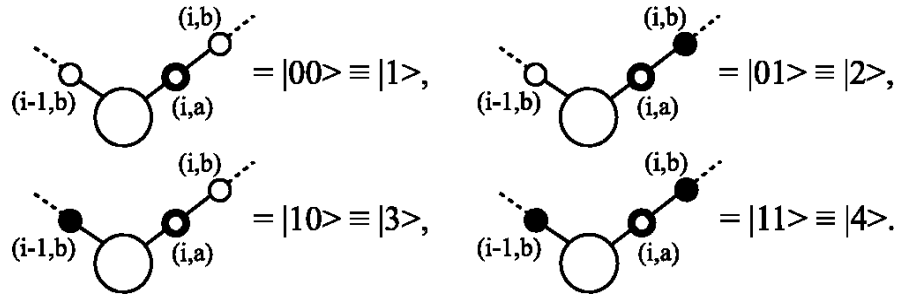


Рис 1. Стани найближчого оточення виділеного вузла.

Розрахунки проведено в наближенні типу Хаббард-1, коли враховується лише перший внесок в незвідну частину за Ларкіним  $\Sigma = g^0$ , однак при цьому функція Гріна  $g_0$  враховує короткосяжні взаємодії виділеного вузла  $(i, a)$  з найближчим оточенням (Рис. 1) та має наступний вигляд

$$g_a^0 = \sum_{\alpha=1}^4 \frac{C_\alpha}{E - \varepsilon_\alpha + \mu}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon - w' - V, \varepsilon_2 = \varepsilon - w' + U, \varepsilon_3 = -\varepsilon + w - V, \varepsilon_4 = -\varepsilon + w + U$$

$$C_1 = \langle (1 - n_{i-1,b})(1 - n_{ib}) \rangle, C_2 = \langle (1 - n_{i-1,b})n_{ib} \rangle,$$

$$C_3 = \langle n_{i-1,b}(1 - n_{ib}) \rangle, C_4 = \langle n_{i-1,b}n_{ib} \rangle.$$

Граткова функція Гріна, обчислена на основі такого підходу в наближенні невзаємодіючих підзон, записується наступним чином

$$G_{aa}(k) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^4 \left( \frac{C_\alpha}{E - E_\alpha^+(k)} + \frac{C_\alpha}{E - E_\alpha^-(k)} \right), \quad (7)$$

$$E_\alpha^\pm(k) = \varepsilon_\alpha - \mu \pm C_\alpha [\Omega_0^2 + \Omega_R^2 + 2\Omega_0\Omega_R \cos ka]^{1/2}.$$

Для розрахунку кореляційних функцій  $C_\alpha$ , що виконують роль статистичних ваг відповідних полюсів, використано метод трансфер-матриці. Для цього застосовується схема, що дозволяє обчислити кореляційні функції при відсутності переносу, однак хімічний потенціал що входить у вирази для цих функцій визначається самоузгоджено з наступного рівняння

$$n = \sum_{\alpha=1}^4 \frac{1}{N} \sum_k \left[ \frac{C_\alpha}{e^{\beta E_\alpha^+(k)} + 1} + \frac{C_\alpha}{e^{\beta E_\alpha^-(k)} + 1} \right]. \quad (8)$$

Залежності функцій  $C_\alpha$  від  $n$ , отримані таким чином, суттєво відрізняються від розрахованих у наближенні середнього поля.

Функція Гріна (8) дозволяє отримати інформацію про енергетичний спектр системи та дослідити хід країв зон та хімічного потенціалу зі зміною концентрації (Рис. 2), останній визначається співвідношенням (8). Енергетичний спектр системи має зонну структуру та є розщепленим на чотири групи зон, причому це розщеплення має кореляційну природу.

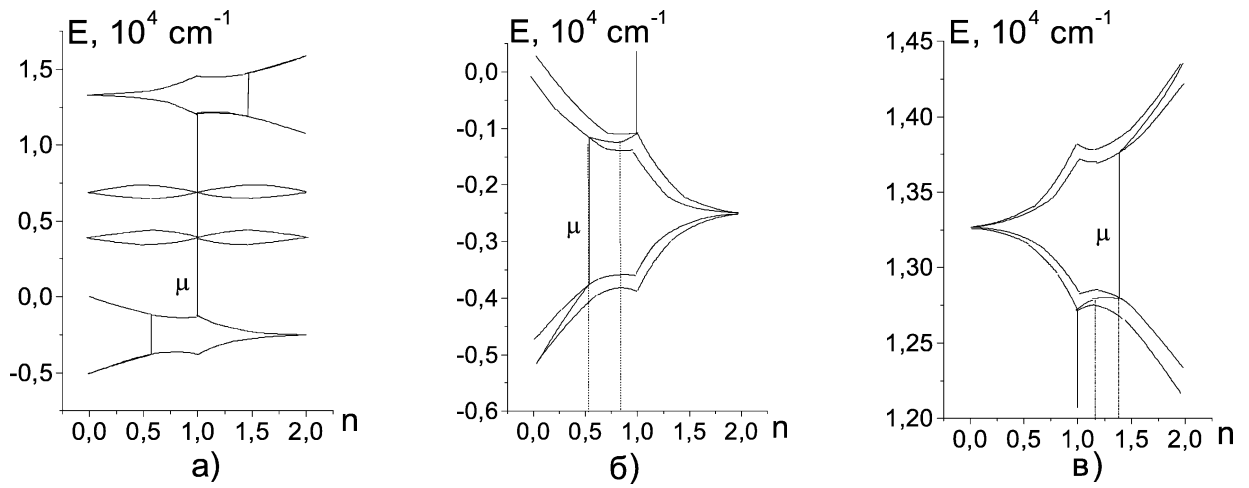


Рис 2. Енергетичний спектр і хімічний потенціал системи як функція  $n$ . а) - весь спектр; б) - дві найнижчі підзони; в) - дві найвищі підзони.  $\Omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_R = 2500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ .

У випадку сильної відмінності між параметрами переносу ( $\Omega_0/\Omega_R \ll 1$  або  $\Omega_R/\Omega_0 \ll 1$ ) на залежності  $\mu$  від  $n$  існують ділянки, на яких  $d\mu/dn < 0$ , які зменшуються за розмірами і зникають з підвищенням температури. На можливість такої відмінності вказують дані, отримані шляхом порівняння модельного опису з даними квантовохімічних розрахунків [Eckert M., Zundel G., Journal of Physical Chemistry, 1988, **92**, 7016; Stasyuk I.V., Ivankiv A.L., Modern Physics Letters B, 1992, **6**, 85], а також результатами комп'ютерного моделювання [Münch W., Kreuer K.D., Traub U., Maier J., Solid State Ionics, 1995, **77**, 10], що дають наступні оцінки для параметру тунельного переносу  $\Omega_0 = 40..250 \text{ cm}^{-1}$ . В той же час експериментальні роботи [Hassan R., Campbell E.S., Journal of Chemical Physics, 1992, **97**, 4362] дозволяють встановити величини параметрів кореляції  $U = 3280 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V = 3130 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають енергіям утворення D- та L- дефектів. Для інших параметрів моделі використано такі оцінки  $w_{ef} = w + w' - 2\varepsilon = 9400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_R = 0..2500 \text{ cm}^{-1}$  [Stasyuk I.V. and Ivankiv O.L. and Pavlenko N.I., Journal of Physical Studies, 1997, **1**, 418].

Існування ділянок з  $d\mu/dn < 0$  вказує на можливість розшарування з появою областей з різними середніми концентраціями протонів. Цей ефект проявляється поблизу половинного заповнення ( $n \approx 1$ ) і є проявом існування нестійкості у системі. Більш детальному вивченню цього питання присвячено наступний розділ.

У **третьому розділі** продовжено дослідження енергетичного спектру моделі (2) за допомогою запропонованого у другому розділі підходу розкладів за незвідними частинами функцій Гріна. В першій частині даного розділу задача поширена на випадок квазіодновимірному провідника. В гамільтоніан моделі вноситься додаткове внутрішнє самоузгоджене поле  $\sum_i h(n_{ia} - n_{ib})$ , що в диполь-дипольному наближенні описує взаємний

вплив ланцюжків.

Одночастинкова функція Гріна для моделі з самоузгодженим полем отримана у вигляді

$$G_{\beta\beta}(k) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^4 \left( \frac{S_{\alpha}^{\beta,-}}{E - E_{\alpha}^{-}(k)} + \frac{S_{\alpha}^{\beta,+}}{E - E_{\alpha}^{+}(k)} \right), \quad (9)$$

$$E_{\alpha}^{\pm}(k) = \varepsilon_{\alpha} \pm \sqrt{h^2 + C_{\alpha}^a C_{\alpha}^b |t_{ab}|^2} - \mu, S_{\alpha}^{\beta,\pm} = \left( 1 \pm \frac{h}{\sqrt{h^2 + C_{\alpha}^a C_{\alpha}^b |t_{ab}|^2}} \right) C_{\alpha}^{\beta}.$$

У порівнянні з результатами для випадку  $h=0$  (Рис. 2), збільшення  $h$  зміщує точку стрибка хімічного потенціалу в напрямку  $n=1$  (Рис. 3). При проміжних значеннях  $h$  ( $h \leq 20 \text{ cm}^{-1}$  для  $\Omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_R = 250 \text{ cm}^{-1}$ ) відповідна область, де  $\partial\mu/\partial n < 0$ , зростає зі збільшенням  $h$  завдяки змінам у формі зон (Рис. 3 б), однак подальше збільшення  $h$  призводить до такого перенормування статистичних ваг підзон, що стрибок хімічного потенціалу спостерігається при  $n=1$  з найнижчої підзони безпосередньо у найвищу (Рис. 3 в) і область з  $\partial\mu/\partial n < 0$  спочатку зменшується ( $20 \text{ cm}^{-1} \leq h \leq 40 \text{ cm}^{-1}$ ), а згодом зникає ( $h \geq 40 \text{ cm}^{-1}$ ). Таким чином можливість розшарування на області з різними значеннями  $n$  існує лише при малих  $h$  (від нуля до деякого критичного значення).

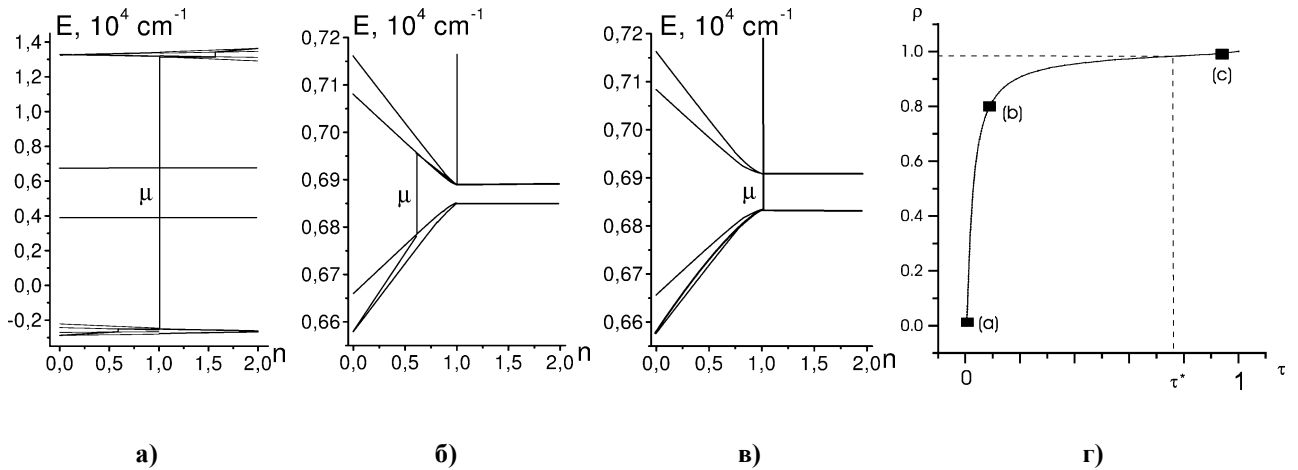


Рис 3. Краї зон та хід хімічного потенціалу системи в залежності від  $n$  при  $h = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_R = 250 \text{ cm}^{-1}$ . а) весь спектр при  $h = 20 \text{ cm}^{-1}$ , б) - дві найнижчі підзони при  $h = 20 \text{ cm}^{-1}$ , в) - дві найнижчі підзони при  $h = 40 \text{ cm}^{-1}$ , г) - температурна залежність  $\rho$ .

Враховуючи той факт, що  $h$  є температурно-залежною величиною, яка має обчислюватися самоузгоджено, розглянемо  $h$  як величину, пропорційну до параметра порядку  $\langle n_a - n_b \rangle$ , що описує впорядкування протонів в ланцюжку. Отримана залежність від  $T$  представляється неявним чином за допомогою параметра  $\rho = e^{-2\beta h}$  (Рис. 3 d). Область з  $\partial\mu/\partial n < 0$  існує при  $0.98 < \rho < 1$  (для  $\Omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_R = 2500 \text{ cm}^{-1}$ ). Параметр  $\rho$  починає перевищувати критичне значення  $\rho^* = 0.98$  (при якому зникають області  $\partial\mu/\partial n < 0$ ) при

певній температурі  $T^*$  ( $\tau^* = T^*/T_c$  на Рис. 3 d), що є нижчою за температуру суперіонного переходу  $T_c$  (останній у даному підході відповідає переходу у неупорядкований стан). Таким чином, в системі співіснують дві фази з різною концентрацією протонів, одна з яких близька до 1 (половинне заповнення), а друга до 0.5. Фаза з концентрацією близькою до 1 є низькопровідною фазою (у випадку сильних кореляцій при половинному заповненні в спектрі існує велика щілина), в той час як наявність фази зі концентрацією близькою до 0.5 може свідчити про вихід протонів на міжланцюгові позиції. Саме така ситуація спостерігається, зокрема, в кристалі CsDSO<sub>4</sub> в інтервалі температур близько 40K нижче температури суперіонного переходу [Lahajnar G., Blinc R., Dolinšek J., Arčon D. and Slak J., Solid State Ionics, 1997, **97**, 141]. Існування такого ефекту, що дістав назву передперехідного, може бути пояснено тенденцією до розшарування на області з різною концентрацією протонів.

В другій частині третього розділу здійснено вихід за рамки наближення типу Хаббард-1 для моделі без внутрішнього поля, та запропоновано підхід, що враховує внески першого порядку від процесів протонного розсіяння, тобто приймає до уваги ефективні двочастинкові кореляції

$$\Sigma_{i\alpha,j\beta}(\tau - \tau') = g_{i\alpha,j\beta}^0(\tau - \tau') - \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{m\mu,n\nu} \tilde{t}_{m\mu,n\nu} \Gamma_{i\alpha,j\beta,m\mu,n\nu}^{(2)}(\tau, \tau', \tau_1, \tau_1). \quad (10)$$

У цьому наближенні досліджено енергетичний спектр системи та хід хімічного потенціалу зі зміною концентрації та виявлено що хімічний потенціал переходить із однієї групи зон в іншу тричі. Ділянки, на яких спостерігається спадна залежність хімічного потенціалу з ростом концентрації, зберігаються, однак є меншими і знаходяться в інших інтервалах концентрацій в порівнянні з наближенням типу Хаббард-1. Загалом врахування ефективних двочастинкових кореляцій підтвердило існування кореляційного розщеплення, однак виявило подальше ускладнення спектру, що проявилось у збільшенні кількості підзон у кожній групі. Даний факт свідчить про потребу врахування подальших внесків від ефективних  $n$ -частинкових взаємодій у незвідну частину за Ларкіним, що вимагає складних і громіздких розрахунків. На цій основі зроблено висновок про доцільність використання непертурбативних підходів, що дозволяли б ефективно враховувати перенос та короткосяжні кореляції без підсумовування великої кількості внесків теорії збурень. З іншого боку, метод розкладів за незвідними частинами функцій Гріна при врахуванні перших внесків теорії збурень за ефективними багаточастинковими взаємодіями (типу Хаббард-1 та вищих наближень) дозволяє дослідити спектр системи при сильних короткосяжних кореляціях, однак при проміжних та слабких кореляціях не дає адекватних результатів.

Тому в **четвертому розділі** запропоновано підхід, що ґрунтується на відомому наближенні когерентного потенціалу [Soven P., Physical Review, 1967, **156**, 809; Taylor D.W.,

Physical Review, 1967, **156**, 1017]. З метою врахування короткосяжних кореляцій між протонами (іонами) в рамках цього методу одновузлова задача узагальнена через проектування її на підпростори, що визначаються заповненням станів оточення виділеного вузла (Рис. 1). Модифікована таким способом система рівнянь методу когерентного потенціалу набуває вигляду

$$G_{aa} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\Xi^{-1} - |t_{ab}|^2 \Xi}, \quad J = \Xi^{-1} - G_{aa}^{-1}, \quad (11)$$

$$G_{aa}^0 = \frac{\langle (1 - n_{i-1,b})(1 - n_{ib}) \rangle}{\omega - \varepsilon + \mu - J} + \frac{\langle (1 - n_{i-1,b})n_{ib} \rangle}{\omega - \varepsilon + \mu - V_{ef} - J}$$

$$+ \frac{\langle n_{i-1,b}(1 - n_{ib}) \rangle}{\omega - \varepsilon + \mu - w_{ef} - J} + \frac{\langle n_{i-1,b}n_{ib} \rangle}{\omega - \varepsilon + \mu - V_{ef} - w_{ef} - J},$$

де короткосяжні кореляції враховані вже в локаторній функції  $G_{aa}^0$ , а процеси перескоків та розсіяння частинок враховані через одновузловий когерентний потенціал  $J(\omega)$ . Система рівнянь (12) розв'язується числовим способом методом послідовних наближень. На основі розрахованої таким чином функції Гріна проведено розрахунки одночастинкових густин станів  $\rho(\omega) = -2\text{Im}G_{aa}(\omega + i\varepsilon)$  та вивчено перебудову енергетичного спектру моделей, що описуються гамільтоніанами (2) та (3), відповідно, при переході від сильних до слабких взаємодій та при зміні температури.

Поряд з цим з метою апробації отриманих особливостей одночастинкового спектру проведено також розрахунки на основі методу точної діагоналізації для скінченних одновимірних кластерів ( $N=10$ ) з накладанням періодичних граничних умов для усунення крайових ефектів. Для цього матриці гамільтоніану системи та операторів народження-знищення ( $c_{i,a}, c_{i,a}^+$ ) записуються на базисі багаточастинкових станів  $|n_{1,a}n_{1,b} \dots n_{N,a}n_{N,b}\rangle$ , після чого до гамільтоніана застосовується перетворення діагоналізації  $U$ , а матриці  $c_{i,a}$  і  $c_{i,a}^+$  також переводяться у новий базис

$$U^{-1}HU = \sum_p \lambda_p X^{pp}, U^{-1}c_{i,a}U = \sum_{pq} A_{pq} X^{pq}, U^{-1}c_{i,a}^+U = \sum_{pq} A_{pq}^* X^{rs}, \quad (12)$$

де  $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$ . Це дозволяє розрахувати одночастинкову одновузлову функцію Гріна та густину станів  $\rho(\omega)$

$$\langle c_{i,a} | c_{i,a}^+ | \square = \sum_{pq} \sum_{rs} A_{pq} A_{rs}^* \langle X^{pq} | X^{rs} | \square = \sum_{pq} A_{pq} A_{pq}^* \frac{\langle X^{pp} + X^{qq} \rangle}{\omega - (\lambda_q - \lambda_p)},$$

$$\langle X^{pp} \rangle = \frac{e^{-\beta\lambda_p}}{\text{Sp}(e^{-\beta H})}, \rho(\omega) = \sum_{pq} A_{pq} A_{pq}^* \langle X^{pp} + X^{qq} \rangle \delta(\omega - \lambda_q + \lambda_p). \quad (13)$$

Густини станів для половинного заповнення у випадку іонного провідника, отримані на основі узагальнення методу когерентного потенціалу та методу точної діагоналізації, наведені на Рис. 4, 5.

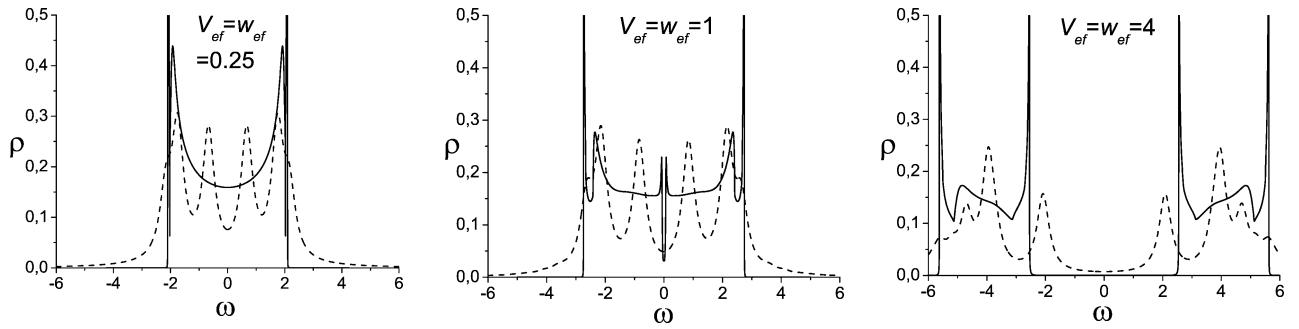


Рис 4. Результати модифікованого методу когерентного потенціалу (суцільна лінія) та точної діагоналізації (пунктирна лінія) для густини станів іонного провідника (однопідгратковий випадок) при різних величинах кореляції. Числові параметри подано у відносних одиницях:  $\Omega_0 = \Omega_R = 1$ ,  $T = 0.05$ ,  $\mu = 0$  (половинне заповнення); для кривих, що відображають результати методу точної діагоналізації  $\Delta = 0.25$ .

При малих кореляціях спектр складається з однієї зони, що відповідає квазіметалічній поведінці системи, в той час як при зростанні кореляцій спостерігається поява та розвиток квазіщилини в спектрі. При подальшому зростанні значення параметра кореляції в спектрі з'являється щілина і система переходить в діелектричний стан (Рис. 4). Для наведених на Рис. 4 значень параметрів перехід системи з квазіметалічного в діелектричний стан відбувається при  $V_{ef} \approx 1.2$ , що відповідає критичному значенню кореляції, отриманому для безспінової ферміонної моделі в границі нескінченної вимірності простору [Uhrig G.S., Vlaming R., Physical Review Letters, 1993, **71**, 271]. Загальні особливості спектру, отримані на основі методу точної діагоналізації, якісно підтверджують результати отримані в рамках підходу на основі модифікованого методу когерентного потенціалу.

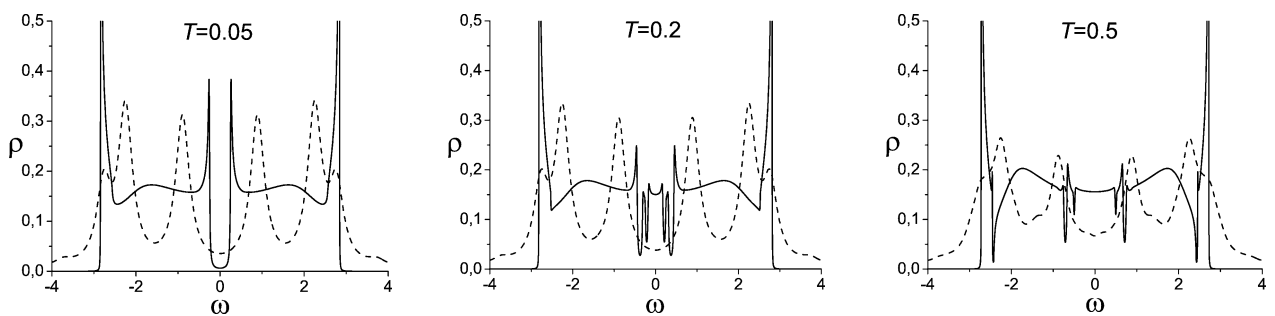


Рис 5. Перехід типу метал-діелектрик при зміні температури на густині станів іонного провідника (однопідгратковий випадок). Результати модифікованого методу когерентного потенціалу (суцільна лінія) та точної діагоналізації (пунктирна лінія). Числові параметри подано у відносних одиницях:  $\Omega_0 = \Omega_R = 1$ ,  $V_{ef} = w_{ef} = 1.2$ ,  $\mu = 0$  (половинне заповнення); для кривих, що відображають результати методу точної діагоналізації  $\Delta = 0.25$ .

Іншою особливістю спектру системи є можливість існування температурного переходу типу метал-діелектрик (Рис. 5), що виявляється у поступовій появі щілини в спектрі при

пониженні температури. При цьому температура, при якій система переходить з діелектричного в квазіметалічний стан ( $T \approx 0.2$ ), для зазначених на Рис. 5 значень параметрів відповідає отриманій в роботі [Uhrig G.S., Vlaming R., Physical Review Letters, 1993, **71**, 271] температурі відповідного переходу для нескінченновимірної моделі безспінових ферміонів. Згаданий перехід має місце у випадку, коли величина параметра кореляції співмірна або більша за величину параметра переносу. Даний факт вказує на можливість пояснення на цій основі суперіонного переходу в системі, зокрема швидкого, але плавного зростання провідності в околі суперіонного переходу, що спостерігається на експерименті для  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [Pawłowski A., Szcześniak L., Połomska M., Hilczer B., Kirpichnikova L., Solid State Ionics, 2003, **157**, 203] та багатьох інших суперіонних кристалів. Таке поступове зростання провідності є наслідком поступового заповнення станів в щілині при підвищенні температури, що спостерігається на густині одночастинкових станів одновимірної моделі.

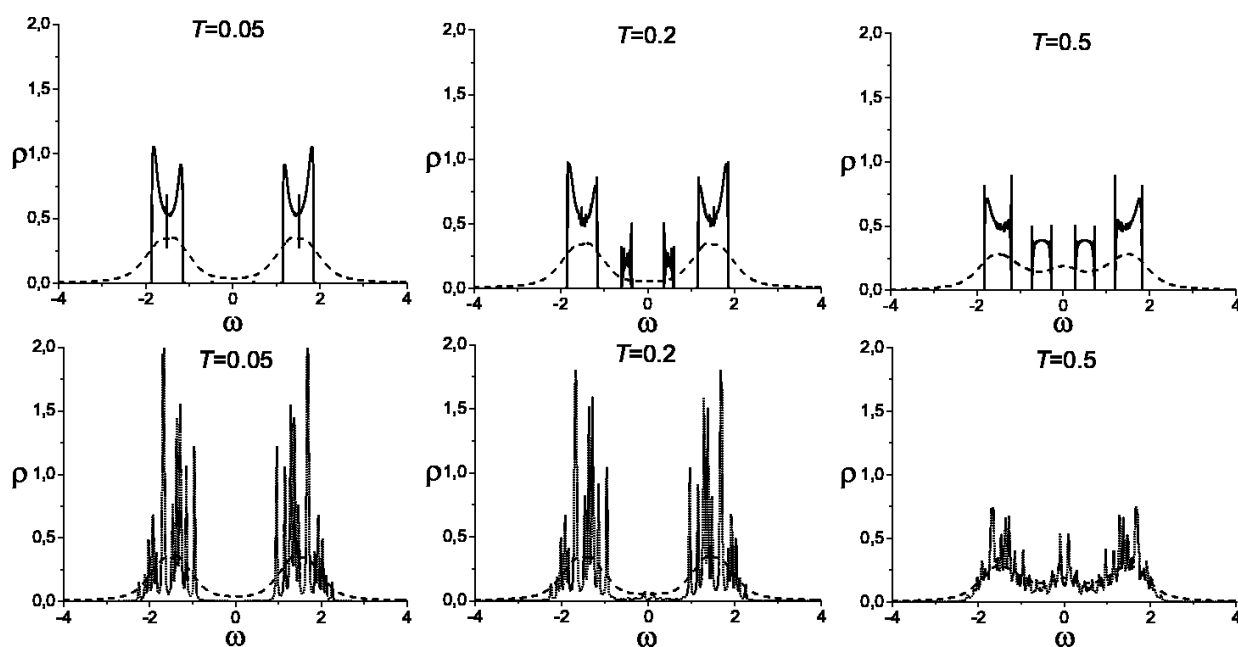


Рис 6. Перехід типу метал-діелектрик при зміні температури на густині станів протонного провідника (двопідгратковий випадок). Числові параметри подано у відносних одиницях:  $\Omega_0 = 0.1$ ,  $\Omega_R = 0.3$ ,  $V_{ef} = 2$ ,  $w_{ef} = 1$ ,  $\mu = 0$  (половинне заповнення). Суцільна лінія - результати НКП, пунктирна лінія - точна діагоналізація для  $\Delta = 0.25$ , короткий пунктир - точна діагоналізація для  $\Delta = 0.01$ ).

Аналіз густин станів для половинного заповнення було проведено також і для випадку протонного провідника (Рис. 6) з двостадійним процесом переносу частинок. Слід зауважити, що при розрахунках на основі методу точної діагоналізації отримані результати подано з використанням розмиття  $\delta(\omega) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\omega^2 + \Delta^2}$ . Суттєве зменшення  $\Delta$  є необхідним для коректного отримання всіх особливостей спектру, це однак викликає появу додаткових піків, що є наслідком скінченної кількості вузлів в системі ( $N = 10$ ). Тим не менше, загальні



особливості спектру отримані в рамках модифікованого наближення когерентного потенціалу, підтверджуються результатами точної діагоналізації і для протонного провідника з водневими зв'язками. Для цієї системи також є характерною перебудова спектру з поступовим зникненням щілини при зростанні температури.

Додатково проаналізовано поведінку кореляційних функцій, що визначають статистичні ваги у локаторній функції  $G_{aa}^0$  (12) та описують, разом з тим, імовірність розташування частинок через один вузол (Рис. 7). Їх розрахунок проведено на основі методу трансфер-матриці, з самоузгодженим розрахунком хімічного потенціалу в рамках описаного вище модифікованого наближення когерентного потенціалу. Показано, що при половинному заповненні та низьких температурах реалізується розташування частинок через один вузол, що відповідає модуляції концентрації та заряду з подвоєнням періоду ґратки. Слід зауважити, що існування такого ефекту для систем з нелокальними короткосяжними кореляціями було отримано в моделі безспінових ферміонів в границі нескінченної вимірності простору [Uhrig G.S., Vlaming R., Physical Review Letters, 1993, **71**, 271]. З іншого боку таке зарядове впорядкування при низьких температурах відповідає впорядкуванню, що спостерігається в низькотемпературних сегнетоеластичних фазах суперіонних кристалів. Водночас, при підвищенні температури імовірність даного розташування суттєво зменшується (Рис. 7), що супроводжується зникненням щілини у спектрі (Рис. 5), та відповідає високотемпературній суперіонній (невпорядкованій) фазі в реальних системах.

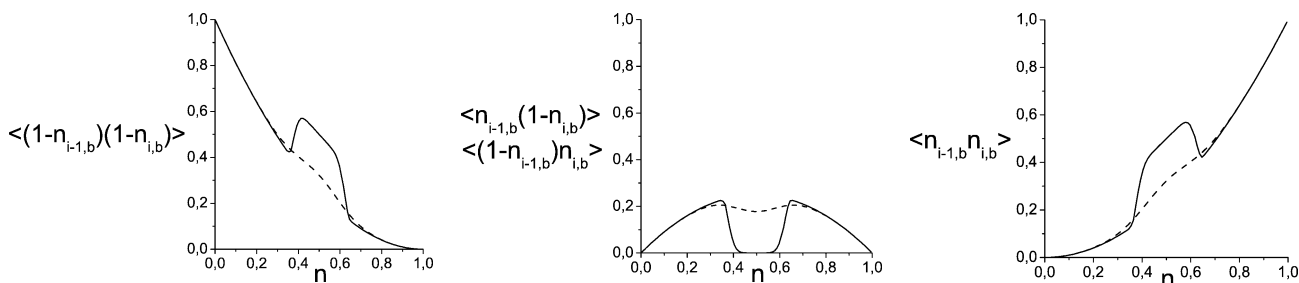


Рис 7. Двочастинкові кореляційні функції іонного провідника при різних температурах (суцільна лінія -  $T = 0.05$ , пунктирна лінія -  $T = 0.5$ ). Числові параметри подано у відносних одиницях:  $\Omega_0 = \Omega_R = 1$ ,  $V_{ef} = w_{ef} = 4$ .

## Основні результати та висновки

1. Запропоновано підхід на основі розкладів за незвідними частинами функцій Гріна, в рамках якого враховано вплив короткосяжних кореляцій на енергетичний спектр іонних та протонних провідників, що описуються ферміонними ґратковими моделями. На прикладі одновимірної системи у наближенні, подібному до наближення Хаббард-1, показано, що врахування короткосяжних кореляцій приводить до додаткового розщеплення в енергетичному спектрі системи, а при значній відмінності між параметрами переносу є можливою нестійкість щодо

розшарування на області з різною концентрацією протонів.

2. На основі орієнтаційно-тунельної моделі з самоузгодженим асиметричним полем, яке моделює взаємний вплив ланцюжків в квазіодновимірному протонному провіднику, показано, що розшарування на області з різними концентраціями може мати місце у певному інтервалі температур нижче температури суперіонного переходу, що дозволяє пояснити передперехідний ефект, який експериментально спостерігається у вигляді структурних змін в кристалі  $\text{CsDSO}_4$ .

3. Запропоновано узагальнення методу когерентного потенціалу, в рамках якого короткосяжні нелокальні кореляції враховано через схему проектування одновузлової задачі на стани найближчого оточення. Показано, що при сильних кореляціях у одночастинковому спектрі іонного (протонного) провідника в області половинного заповнення існує щілина, в той час як при слабких кореляціях вона відсутня, що відповідає квазіметалічному стану.

4. Проведено аналіз парних кореляційних функцій, розрахованих на основі самоузгодженого підходу з використанням методу трансфер-матриці, та показано, що при низьких температурах система протонів (іонів) знаходиться в зарядовпорядкованому стані (що відповідає сегнетоеластичній фазі суперіонних кристалів), а з ростом температури переходить у неупорядкований стан (що може відповідати суперіонній фазі).

5. При половинному заповненні як в іонному так і в протонному провіднику, залежно від співвідношення між параметрами переносу та кореляції, відбувається температурний перехід типу "діелектрик-метал", що виявляється у поступовому зникненні щілини на густині одночастинкових станів при зростанні температури. Неперервний характер такого переходу дозволяє пояснити суттєве зростання провідності при температурах, нижчих за температуру суперіонного переходу, що спостерігається у кристалі  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  та інших суперіонних провідниках.

6. Шляхом розрахунків густини одночастинкових станів, проведених для одновимірної безспінової ферміонної моделі на основі узагальненого наближення когерентного потенціалу та методу точної діагоналізації, встановлено умови появи або зникнення щілини у спектрі, які узгоджуються з відомими результатами для систем високої вимірності, отриманими, зокрема, в рамках методу динамічного середнього поля.

#### **Результати дисертації опубліковано в таких роботах:**

1. Стасюк І., Воробйов О. Термодинаміка та енергетичний спектр одновимірному протонного провідника // Фізичний збірник НТШ (Львів). — 2001. — Т. 4. — С. 263–274.

2. Stasyuk I.V., Vorobyov O., Hilczer B. Influence of inter-chain correlations on proton ordering in  $\text{MeHXO}_4$  protonic conductors // *Solid State Ionics* — 2001. — Vol. 145. — Pp. 211–216.
3. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Strong short-range interactions in one-dimensional proton conductor // *Condensed Matter Physics* — 2003. — Vol. 6, no. 1(33). — Pp. 43–65.
4. Stasyuk I.V., Vorobyov O. One-Dimensional proton conductor with strong short-range interactions // *Integrated Ferroelectrics* — 2004. — Vol. 63. — Pp. 215–221.
5. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Metal-insulator-like transition in the energy spectrum of a one-dimensional proton (ionic) conductor // *Phase Transitions* — 2007. — Vol. 80, no. 1–2. — Pp. 63–70.
6. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Thermodynamics and energy spectrum of strongly correlated proton and ionic conductors // *Ferroelectrics* — 2008. — Vol. 376, no. 1. — Pp. 64–73.
7. Stasyuk I.V., Vorobyov O.A. Energy spectrum and thermodynamics of one-dimensional proton conductor: Preprint ICMP–00–07E. — Lviv: ICMP of Natl. Acad. Sci. of Ukraine, 2000. — 21 p.
8. Стасюк І.В., Воробйов О.А. Дослідження енергетичного спектру одновимірного протонного (іонного) провідника методом точної діагоналізації: Preprint ICMP–07–21U. — Lviv: ICMP of Natl. Acad. Sci. of Ukraine, 2000. — 10 с.
9. Stasyuk I., Vorobyov O., Hilczer B., Pawlowski T. Short-range correlation effects in  $\text{MeHXO}_4$ -type Protonic Conductors // XIV Polish-Czech Seminar “Structural and Ferroelectric Phase Transitions”, Swinoujscie, Poland, 2000. — P. PII-13.
10. Stasyuk I.V., Vorobyov O.A. The Influence of Strong Short-range Interactions on the Behaviour of One-dimensional Protonic Conductor // Abstracts of 12th General Conference of the European Physical Society EPS-12 “Trends in Physics”, Budapest, Hungary, 2002. — P. 256.
11. Stasyuk I.V., Vorobyov O.A. The Short-range Proton Interactions and Energy Spectrum of One-dimensional Proton Conductor // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Program and Abstract Book, Uzhgorod-Synjak, 2002. — P. 91.
12. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Strong Short-range Interactions in One-dimensional Proton Conductor // Journal of Conference Abstracts. EMF2003. The 10th European Meeting on Ferroelectricity, Cambridge, United Kingdom, 2003. — P. 319.
13. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Strong Interations in One-dimensional Proton Conductor // 10th Conference on Hopping and Related Phenomena. Preliminary programme. Abstracts, Miramare-Trieste, Italy, 2003. —

14. Stasyuk I.V., Vorobyov O. One-dimensional Proton Conductor with Strong Short-range Interactions // March Meeting 2004. Bulletin of the American Physical Society, Montreal, Canada, 2004. — P. 531.
15. Stasyuk I.V., Vorobyov O. The role of short-range interactions in one-dimensional proton conductor // Book of Abstracts. 20th General Conference Condensed Matter Division EPS, Prague, Czech Republic, 2004. — P. 202.
16. Stasyuk I.V., Vorobyov O. One-dimensional proton conductor with strong short-range interactions // Book of Abstracts. NATO Advanced Research Workshop “Dimensionality effects and non-linearity in ferroics”, Lviv, 2004. — P. 100.
17. Vorobyov O. Modified CPA treatment of one dimensional fermionic models with short range interactions // Book of Abstracts. Annual conference in Ukraine “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”, Lviv, 2005. — P. 192.
18. Stasyuk I.V., Vorobyov O. Metal-insulator like transition in energy spectrum of one-dimensional proton (ionic) conductor // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of Abstracts, Lviv, 2006. — P. 56.
19. Stasyuk I.V., Vorobyov O., Velychko O.V. Thermodynamics and dielectric anomalies in ionic conductors and intercalated crystal structures // RCBJSF-9 Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity. Book of Abstracts, Vilnius, Lithuania, 2008. — P. 28.
20. Stasyuk I., Vorobyov O. One-dimensional proton and ionic conductors with short-range interactions // IX Polish-Ukrainian and XXIX International school on ferroelectrics physics. Book of abstracts, Krakow, Poland, 2008. — P. L16.

**Воробйов О.А. Кореляційні ефекти у квазіодновимірних іонних (протонних) провідниках. – Рукопис.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2009.*

Метою даної дисертації є побудова модельного опису іонних провідників та протонних провідників з водневими зв'язками при одночасному врахуванням переносу та короткосяжних кореляцій. На основі методу розкладів за незвідними частинами функцій Гріна, що дозволяє побудувати теорію збурень за ефективними багаточастинковими взаємодіями, в наближенні типу Хаббард-1 показано, що в енергетичному спектрі одновимірного протонного провідника виникає кореляційне розщеплення, а при значній відмінності між параметрами тунельного та реорієнтаційного переносу є можливою нестійкість щодо розшарування на області з різною концентрацією протонів. Шляхом

врахування самоузгодженого внутрішнього поля змодельовано квазіодновимірну систему та підтверджено існування розшарування у певному інтервалі температур нижче температури суперіонного переходу, що дозволяє пояснити передперехідний ефект, який експериментально спостерігається у вигляді структурних змін в кристалі CsDSO<sub>4</sub>. На основі узагальнення методу когерентного потенціалу та шляхом точної діагоналізації досліджено умови появи та зникнення щілини в спектрі одновимірного іонного (протонного) провідника в залежності від сили кореляцій. Показано, що половинному заповненні як в іонному так і в протонному провіднику відбувається температурний перехід типу "діелектрик-метал", що виявляється у поступовому зникненні щілини на густині одночастинкових станів при зростанні температури. При цьому при низьких температурах система протонів (іонів) знаходиться в зарядовпорядкованому стані (що відповідає сегнетоеластичній фазі суперіонних кристалів), а з ростом температури переходить у неупорядкований стан (що відповідає суперіонній фазі).

**Ключові слова:** мікроскопічні моделі, протонні провідники, іонні провідники, водневий зв'язок, короткосяжні кореляції, енергетичний спектр

**Воробьев О.А. Корреляционные эффекты в квазиодномерных ионных (протонных) проводниках. – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2009.*

Целью данной диссертации является разработка модельного описания ионных проводников и протонных проводников с водородными связями при котором одновременно учитывается перенос частиц и короткодействующие корреляции между ними. На основании метода разложений по неприводимым частям функций Грина, который позволяет построить теорию возмущений по эффективным многочастичным корреляциям, в приближении типа Хаббард-1 показано, что в энергетическом спектре одномерного протонного проводника возникает корреляционное расщепление, а при значительной разнице между величинами параметров тунельного и реориентационного переноса существует возможность расслоения на области с разной концентрацией протонов. С помощью введения в гамильтониан системы самосогласованного внутреннего поля было смоделировано квази-одномерный протонный проводник и подтверждено существование расслоения в определенном интервале температур ниже температуры суперіонного переходу, что позволило объяснить передпереходной эффект, наблюдаемый на эксперименте в виде структурных изменений в кристалле CsDSO<sub>4</sub>. На основании обобщения метода когерентного потенциала и путем точной диагонализации изучено условия появления и исчезновения щели в спектре одномерного ионного

(протонного) проводника в зависимости от силы корреляций. Показано, что при половинном заполнении как в ионном, так и в протонном проводнике происходит температурный переход типа "диэлектрик-металл", который проявляется в постепенном исчезновении щели на плотности одночастичных состояний при росте температуры. При низких температурах система находится в зарядоупорядоченном состоянии (которое соответствует сегнетоэластичной фазе суперионных кристаллов), а с ростом температуры переходит в неупорядоченное (что соответствует суперионной фазе).

**Ключевые слова:** микроскопические модели, протонные проводники, ионные проводники, водородная связь, короткодействующие корреляции, энергетический спектр

**Vorobyov O.A. Correlation effects in quasi-one-dimensional ion (proton) conductors. – Manuscript.**

*Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2009.*

The thesis presented is aimed to develop a model approach to ionic and hydrogen-bonded proton conductors that takes into account both transfer of particles and short-range interaction between them. The orientational-tunneling model that into account the proton transfer in the spirit of two-stage Grotthuss mechanism as well as the short-range interaction between protons (the protons are treated in frames of Fermi statistics) is used for the description of the hydrogen-bonded proton conductor while for the ionic conductor more simple spinless fermion model is used. To investigate the energy spectrum of both systems the method of expansion in terms of irreducible Greens' functions is used and is shown to be capable of classifying the orders of perturbation theory in terms of effective many-particle interactions. The energy spectrum of one-dimensional proton conductor obtained in frames of this approach using Hubbard-1 type approximation possesses correlational splitting. When the parameters of tunneling and reorientational transfer are significantly different there is a possibility of separation of proton subsystem into the regions with different concentration of protons. The quasi one-dimensional system is described by including self-consistent internal field into the Hamiltonian of the model. In this case the appearance of separation in certain temperature range allows to explain precursor effect behold experimentally in the vicinity of superionic phase transitions through structural changes in CsDSO<sub>4</sub> crystal.

For more complete investigation of the energy spectrum of ionic and hydrogen-bonded proton conductors in the whole range of interaction strength the analytical approach based of generalized coherent potential approximation is developed. Short-range interactions are taken into account within the one-site problem of CPA via projection of this problem on the states of the nearest neighbours of the given site. To verify the results obtained within generalized CPA approach we

calculate the energy spectrum of the finite clusters in periodic boundary conditions using exact diagonalization technique. In frames of both approaches the energy spectrum of one-dimensional proton (ionic) conductor is shown to develop a gap when correlations are strong while at weak correlations the spectra is gapless. At half-filling both proton and ionic conductor go through temperature driven dielectric-metal transition that is observed through gradual vanishing of the gap on one-particle density of states as the temperature increases. The behaviour of two-particle correlation functions in the vicinity of half-filling at different temperatures shows that at low temperature the proton (ionic) subsystems is in the charge-ordered state (that is observed experimentally in the low-temperature ferroelastic phase of superionic crystals), while as the temperature increases the system undergoes transition into disordered state (that is also observed in the superionic phase). The gradual character of dielectric-metal transition and the corresponding transition from the charge-ordered to disordered state can be connected with the experimentally observed gradual increase of the conductivity in the vicinity of superionic phase transition.

**Keywords:** microscopic models, proton conductors, ion conductors, hydrogen bond, short-range correlations, energy spectrum