

## РІВНОВАЖНІ СТАНИ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ВОДНЕВОЗВ'ЯЗАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ І КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ

Р. Я. Стеців<sup>1</sup>, Р. Я. Юречко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 03 листопада 2008 р.)

На основі псевдоспін-електронної моделі, яку ми запропонували, досліджено фазові переходи першого і другого роду з однорідної фази до фази з подвоєнням періоду ґратки у квазіодновимірних структурах із водневими зв'язками. Отримано залежність електронної концентрації й середньої заселеності протонних позицій від температури й зовнішнього поздовжнього поля  $h$ . Показано, що величина стрибка цих величин при фазовому переході першого роду є меншою для структур із більшою частотою тунелювання протона на водневому зв'язку. Одержано рівняння для температури фазового переходу другого роду з однорідної фази до фази з подвоєнням періоду ґратки й відповідно з модуляцією заряду. Розраховано електронний спектр. Досліджено залежність щільності в спектрі від поля  $h$  і температури.

**Ключові слова:** псевдоспін-електронна модель, протон-електронний перенос, водневий зв'язок, провідність.

PACS number(s): 72.60.+g, 36.40.-c

### I. ВСТУП

Властивості водневозв'язаних молекулярних і кристалічних структур великою мірою визначаються характером розміщення протонів на зв'язках. Ряд експериментальних фактів [1–5] та квантовохімічних розрахунків [6, 7] указують на наявність значної кореляції між переміщенням протонів і перебудовою електронних станів та зміною їх заповнення. Роль протонної підсистеми виявилася, наприклад, суттєвою при формуванні зарядовпорядкованих електронних станів у системах із перехідними металами, де елементами структури є водневі зв'язки [1]. У системах BSP і DNP виявлено зміни в оптичних спектрах, сформованих електронними переходами, при зміні характеру локалізації протонів на водневих зв'язках [3–5]. Нагромаджений матеріал дає змогу зробити висновок про наявність помітної протон-електронної кореляції, що ми врахували при побудові моделей для опису систем із водневими зв'язками. Зрештою, вплив протонної локалізації на розподіл електронної густини й електронні стани видно і з результатів квантовохімічних розрахунків (наприклад, [6], де розглянуто просту квантовохімічну модель, чи в роботі [8]).

У працях [8, 9] досліджено перенос заряду в системах із водневими зв'язками на основі запропонованої псевдоспін-електронної моделі. Модель ураховує протон-електронну взаємодію, яка описує зміну заряду йонів, що формують водневий зв'язок, при зміщенні протона на зв'язку. Ангармонічність зміщень протонів описано за допомогою псевдоспінового формалізму. До уваги взято лише два найнижчі коливні стани в ангармонічній потенціальній ямі ( $S = 1/2$ ). Крім цього, модель ураховує скорельований протон-електронний перенос. У праці [9] встановлено, що система з водневими зв'язками може перебувати в трьох

режимах із різною шириною електронної зони, сформованої електронними орбіталями йонів, між якими є водневий зв'язок, і суттєво різним значенням ефективної частоти тунелювання протона  $\Omega^{\text{eff}}$ . Отримано частотну залежність дійсної частини провідності. При фіксованому значенні хімічного потенціалу  $\mu = \text{const}$  встановлено можливість, залежно від значення  $\mu$ , переходів між однорідними фазами з різними електронними концентраціями  $n$ . При заданому середньому значенні  $n$  відбувається розшарування системи на фази з різною шириною електронної зони, різними  $n$  і  $\Omega^{\text{eff}}$ , а також різними коефіцієнтами електронної провідності [9].

Зауважимо, що раніше псевдоспін-електронне модель в основному використовували для дослідження ролі локально ангармонічних елементів у високотемпературних надпровідниках (ВТНП) у формуванні їхнього електронного спектра. У такому разі модель ураховує взаємодію електронів провідності з підсистемою т.зв. апексних йонів кисню, що можуть мати два положення рівноваги. У ВТНП ця взаємодія є одновузловою, оскільки апексний кисень зміщується перпендикулярно до надпровідних площин. У розглянутих квазіодновимірних структурах із водневими зв'язками, які ми розглядаємо, вона зачіпає сусідні вузли ланцюжкової структури. У зв'язку з цим важливо визначити, що нового в термодинамічні властивості системи вносить саме такий характер згаданої взаємодії. З цією метою ми розглянули спрощений варіант псевдоспін-електронної моделі, а саме, скорельований протон-електронний перенос заміняється просто тунелюванням протона (чи йона), саме так, як це робиться в псевдоспінових моделях, застосованих для ВТНП. У цій праці досліджено фазові переходи першого і другого роду з однорідної фази до фази з подвоєнням періоду ґратки й відповідно модуляцією

заряду у квазіодновимірних структурах із водневими зв'язками.

## II. ГАМІЛЬТОНІАН ЗАДАЧІ

Гамільтоніан квазіодновимірної структури, що містить ланцюжки з водневими зв'язками, запишемо подібно, як і в праці [9]:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} = & \sum_l \sum_{i,\sigma} ((\varepsilon - \mu)n_{i\sigma}(l) + g(n_{i\sigma}(l) - n_{i+1,\sigma}(l))S_i^z(l)) \\
 & + \sum_{l,l'} \sum_{i,j,\sigma} t_{i(l),j(l')} (a_{i\sigma}^+(l)a_{j,\sigma}(l') + a_{j,\sigma}^+(l')a_{i\sigma}(l)) \\
 & + \sum_l \sum_i \Omega S_i^x(l) - \sum_l \sum_i h S_i^z(l) \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_{i,j} J_{i(l),j(l')} S_i^z(l) S_j^z(l'). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Тут виділено підсумовування вздовж ланцюжків, індекси  $i, j$ ; і підсумовування по ланцюжках, індекс  $l$ . Оператор псевдоспіна  $\hat{S}_i$  описує стани протона у дво-мінімумному потенціалі на водневому зв'язку. Домінуючим вважається перенос уздовж водневих зв'язків

$t = t_{i(l),i+1(l)}$ ;  $n_{i\sigma}$  — оператор електронної заселеності  $i$  — го вузла ланцюжка,  $\sigma$  — спин електрона,  $\mu$  — хімічний потенціал електронів.

Гамільтоніан включає протон-електронну взаємодію (параметр  $g$ ), електронний перенос (параметр  $t$ ), енергію тунелювання протона (параметр  $\Omega$ ), асиметрію локального ангармонічного потенціалу (параметр  $h$ ). Останній доданок описує протон-протонну взаємодію.

Псевдоспін-електронна взаємодія формує ефективну взаємодію між псевдоспінами (в нашому випадку ефективну взаємодію між протонами) і, як показано в [10, 11], може бути причиною появи модульованої фази з подвоєнням вихідного періоду ґратки. Дослідженню саме такого явища і присвячена ця праця. При подвійній модуляції періоду ґратки кристал поділяється на дві підґратки. Уведемо позначення:  $\eta_\alpha = \langle S_{i,\alpha}^z \rangle$ ,  $n_\alpha = \langle \sum_\sigma n_{i,\alpha,\sigma} \rangle$ , ( $\alpha = 1, 2$  є індексами підґратки). У наближенні молекулярного поля (МП) гамільтоніан (1) після переходу до  $k$  — представлення запишемо:

$$H_{\text{MF}} = H_{\text{el}} + H_{\text{sp}} + U, \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 H_{\text{el}} = & \sum_{k,\alpha,\sigma} (\varepsilon - \mu + g(\eta_\alpha - \eta_\beta)) n_{k,\alpha,\sigma} + \sum_{k,\alpha,\sigma} t_{k,\alpha,\sigma} a_{k,\alpha,\sigma}^+ a_{k,\beta,\sigma}, \quad \alpha \neq \beta, \\
 t_k^{11} = t_k^{22} = & 0, t_k \equiv t_k^{12} = t_k^{21} = \sum_{i(l)-j(l')} t_{i(l),j(l')}^{12} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{i(l),1} - \mathbf{R}_{j(l),2})], \\
 H_{\text{sp}} = & \sum_l \sum_{i,\alpha} (\Omega S_{i,\alpha}^x(l) - (h + j\eta_\beta - g(n_\alpha - n_\beta)) S_{i,\alpha}^z(l)), \\
 U = \frac{1}{2} N j \eta_1 \eta_2 - \frac{N}{2} g (n_1 - n_2) (\eta_1 - \eta_2), \quad & J = \sum_{l'} \sum_j J_{i(l),j(l')}.
 \end{aligned}$$

Електронна частина гамільтоніана (2) діагоналізується унітарним перетворенням

$$\begin{aligned}
 a_{k,1,\sigma} = & \tilde{a}_{k,1,\sigma} \cos \varphi + \tilde{a}_{k,2,\sigma} \sin \varphi, \\
 a_{k,2,\sigma} = & -\tilde{a}_{k,1,\sigma} \sin \varphi + \tilde{a}_{k,2,\sigma} \cos \varphi, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\cos 2\varphi = \frac{-g(\eta_1 - \eta_2)}{\sqrt{g^2(\eta_1 - \eta_2)^2 + t_k^2}},$$

$$\sin 2\varphi = \frac{t_k}{\sqrt{g^2(\eta_1 - \eta_2)^2 + t_k^2}}.$$

У результаті отримано:

$$H_{\text{el}} = \sum_{k,\alpha,\sigma} (E_{k,\alpha} - \mu) \tilde{n}_{k,\alpha,\sigma}, \quad (4)$$

$$E_{k,\alpha} = \varepsilon + (-1)^\alpha \sqrt{g^2(\eta_1 - \eta_2)^2 + t_k^2}.$$

Для діагоналізації спінової частини здійснюємо перетворення повороту:

$$S_i^x(l) = \tilde{S}_i^x(l) \cos \psi + \tilde{S}_i^z(l) \sin \psi,$$

$$S_i^z(l) = -\tilde{S}_i^x(l) \sin \psi + \tilde{S}_i^z(l) \cos \psi,$$

$$\cos \psi_\alpha = (h + j\eta_\beta - g(n_\alpha - n_\beta))/\lambda_\alpha, \sin \psi_\alpha = \Omega/\lambda_\alpha.$$

У результаті одержимо:

$$H_{\text{sp}} = - \sum_l \sum_{i,\alpha} \lambda_\alpha \tilde{S}_{i,\alpha}^z(l), \quad (5)$$

$$\lambda_\alpha = \sqrt{(h + j\eta_\beta - g(n_\alpha - n_\beta))^2 + \Omega^2}.$$

### ІІІ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ МОДУЛЬОВАНОЇ ФАЗИ

Використовуючи співвідношення (2)–(5), легко отримати таку систему рівнянь для середніх значень псевдоспінів  $\eta_\alpha$  й електронної концентрації  $n_\alpha$ :

$$n_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{k,\alpha,\sigma} \left( \frac{1 + \cos 2\varphi}{2} (1 + \exp[\beta(E_{k,\alpha} - \mu)])^{-1} + \frac{1 - \cos 2\varphi}{2} (1 + \exp[\beta(E_{k,\beta} - \mu)])^{-1} \right), \quad (6)$$

$$\eta_\alpha = \frac{h + j\eta_\beta - g(n_\alpha - n_\beta)}{2\lambda_\alpha} \text{th} \left( \frac{\lambda_\alpha}{2kT} \right). \quad (7)$$

З усіх можливих розв'язків системи рівнянь (6)–(7) вибираємо такі, що дають мінімальне значення термодинамічного потенціалу  $\Phi$  у режимі  $\mu = \text{const}$  чи мінімальне значення вільної енергії  $F = \Phi + \mu N$  у режимі  $n = \text{const}$ . Термодинамічний потенціал моделі в наближенні молекулярного поля має вигляд:

$$\begin{aligned} \Phi = & -2kT \sum_k \ln \left\{ (1 + \exp[-\beta(E_{k,1} - \mu)]) \right. \\ & \left. \times (1 + \exp[-\beta(E_{k,2} - \mu)]) \right\} \\ & - \frac{1}{2} kTN \ln \left( 4 \text{ch} \left( \frac{\lambda_1}{2kT} \right) \text{ch} \left( \frac{\lambda_2}{2kT} \right) \right) \\ & + \frac{1}{2} Nj\eta_1\eta_2 - \frac{1}{2} Ng(n_1 - n_2)(\eta_1 - \eta_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Виходячи з рівнянь (6)–(7), можна записати рівняння для величин  $\delta n = n_1 - n_2$  і  $\delta \eta = \eta_1 - \eta_2$ , які можуть відігравати роль параметра порядку для модульованої фази. Виділивши внески першого порядку, отримуємо:

$$\delta n = -\frac{4}{N} \sum_k \frac{g}{t_k} \delta \eta \left( (1 + \exp[\beta(\varepsilon - |t_k| - \mu)])^{-1} - (1 + \exp[\beta(\varepsilon + |t_k| - \mu)])^{-1} \right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \delta \eta = & -\frac{2}{\lambda^2} \left( \frac{\Omega^2}{\lambda} \langle \sigma^z \rangle + \frac{1}{kT} (h + j\eta)^2 \left( \frac{1}{4} - \langle \sigma^z \rangle^2 \right) \right) \\ & \times \left( g\delta n + \frac{1}{2} j\delta \eta \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Тут:

$$n = \frac{n_1 + n_2}{2}, \quad \eta = \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}, \quad \langle \sigma^z \rangle = \frac{1}{2} \text{th} \left( \frac{\lambda}{2kT} \right).$$

$$\lambda = \sqrt{(h + j\eta)^2 + \Omega^2}.$$

Із рівнянь (9)–(10) одержано умову для появи ненульового розв'язку для  $\delta n$  і  $\delta \eta$ , тобто рівняння для температури фазового переходу другого роду.

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\lambda^2} \left( \frac{\Omega^2}{\lambda} \langle \sigma^z \rangle + \frac{1}{kT} (h + j\eta)^2 \left( \frac{1}{4} - \langle \sigma^z \rangle^2 \right) \right) \\ & \times \left( \frac{1}{2} j - \frac{4}{N} \sum_k \frac{g^2}{t_k} \eta \left( (1 + \exp[\beta(\varepsilon - |t_k| - \mu)])^{-1} - (1 + \exp[\beta(\varepsilon + |t_k| - \mu)])^{-1} \right) \right) + 1 = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

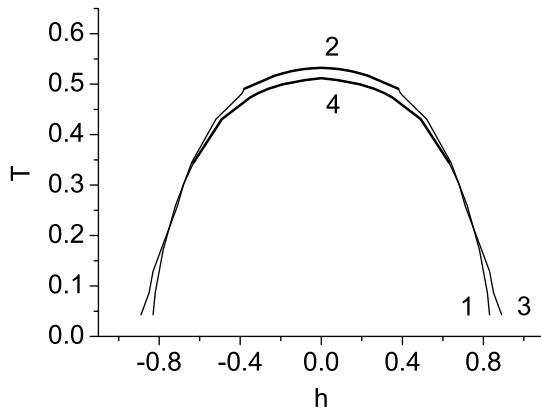


Рис. 1. Лінія фазових переходів першого (криві 1, 3) і другого роду (криві 2, 4) з однорідної до модульованої фази; 1, 2 —  $\Omega = 0$ ; 3, 4 —  $\Omega = 0.05$  eV.

На рисунку 1 показано лінію фазових переходів першого і другого роду з однорідної до модульованої фази для  $\Omega = 0$  і  $\Omega = 0.05$  eV. Лінію фазових переходів другого роду наведено жирніше. Точки переходу першого роду визначали числовим розрахунком, як точки, у яких за вимогою мінімуму термодинамічного потенціалу при зміні параметрів моделі відбувається перехід з однорідного розв'язку  $n_1 = n_2$ ,  $\eta_1 = \eta_2$  до модульованого з  $\delta n$  і  $\delta \eta$  відмінними від нуля. Температурну залежність середньої електронної заселеності підґраток  $n_1$ ,  $n_2$  у модульованій фазі, а також для однорідної фази  $n_0$  уздовж лінії фазових переходів показано на рис.2. Проілюстровано також випадок  $h = 0$ . Там же наведені отримані температурні залежності середніх значень псевдоспіна (протонної заселеності)  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_0$ . Криві  $\delta n(T)$  і  $\delta \eta(T)$  зображені на рис.3. Розщеплення електронної зони при фазовому переході ілюструє рис.4. На рис.5 показано по-

льову залежність середньої електронної заселеності й середніх значень псевдоспіна (протонної заселеності). Лінії фазових переходів з однорідної до модульованої фаз: (а) при різних значеннях хімічного потенціалу  $\mu$  та (б) при різних значеннях параметра  $j$  показані на рис. 6. Тут подано результати розрахунку при таких

значеннях параметрів моделі:  $g = 0.08 \text{ eV}$ ,  $t = 0.05 \text{ eV}$ ,  $j = 0$ ,  $\mu = 0$  і  $\Omega = 0$  і  $\Omega = 0.05 \text{ eV}$ . Вибір таких значень параметрів обґрунтовано в роботі [8]. Результати досліджень при  $j$  і  $\mu$ , відмінних від нуля, показані на рис. 6. На графіках усі енергетичні характеристики в одиницях  $10^{-1} \text{ eV}$ .

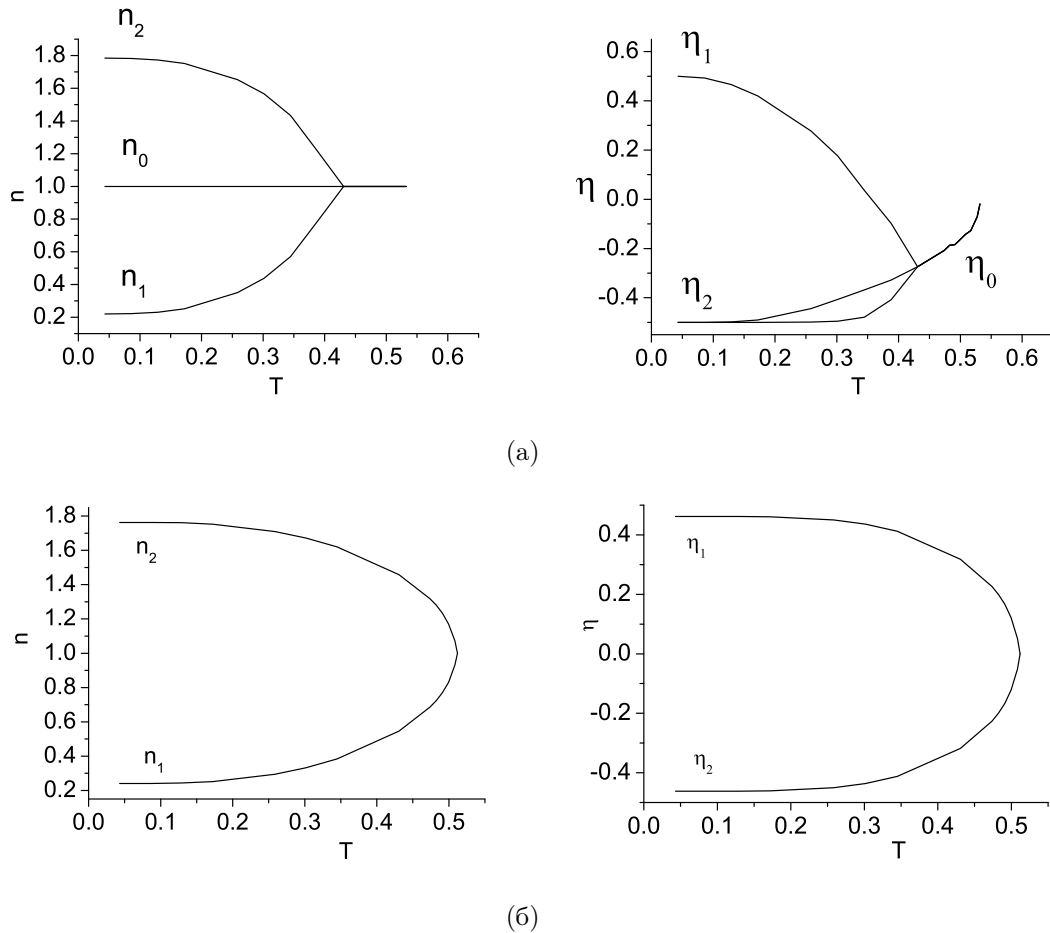


Рис. 2. Температурна залежність середньої електронної заселеності підґраток  $n_1$ ,  $n_2$ , а також однорідної фази  $n_0$  і температурна залежність середніх значень псевдоспіна (протонної заселеності)  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_0$  уздовж лінії фазових переходів для  $\Omega = 0$  (а) і при  $h = 0$  для  $\Omega = 0.05 \text{ eV}$  (б).

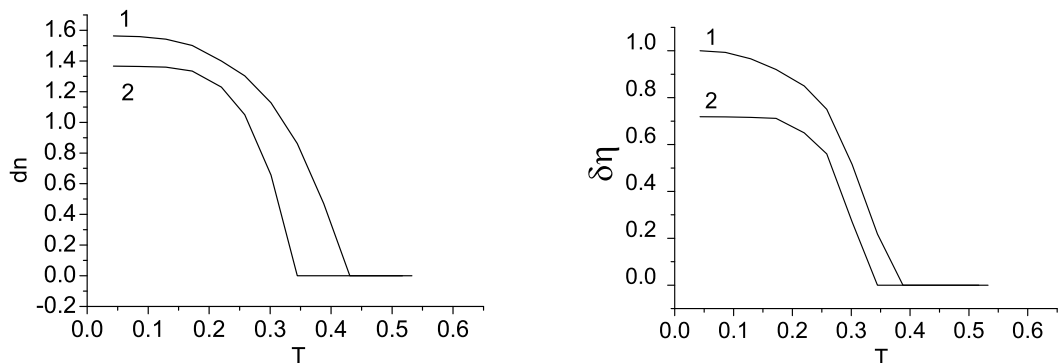


Рис. 3. Температурна залежність величин  $\delta n$  і  $\delta \eta$  уздовж лінії фазових переходів, 1 —  $\Omega = 0$ ; 2 —  $\Omega = 0.05 \text{ eV}$ .

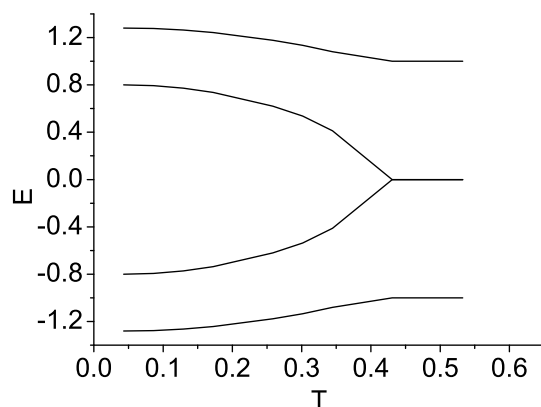


Рис. 4. Розщеплення електронної зони вздовж лінії фазових переходів,  $\Omega = 0$ .

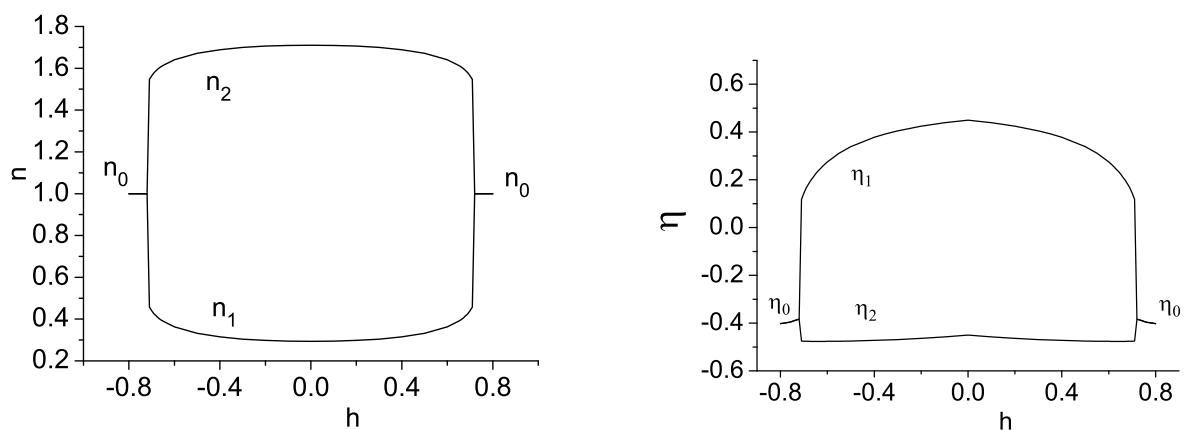


Рис. 5. Польова залежність середньої електронної заселеності підграток  $n_1$ ,  $n_2$ , а також однорідної фази  $n_0$  і польова залежність середніх значень псевдоспіна (протонної заселеності)  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_0$  при  $T = 300$  К ( $\Omega = 0.05$  eV).

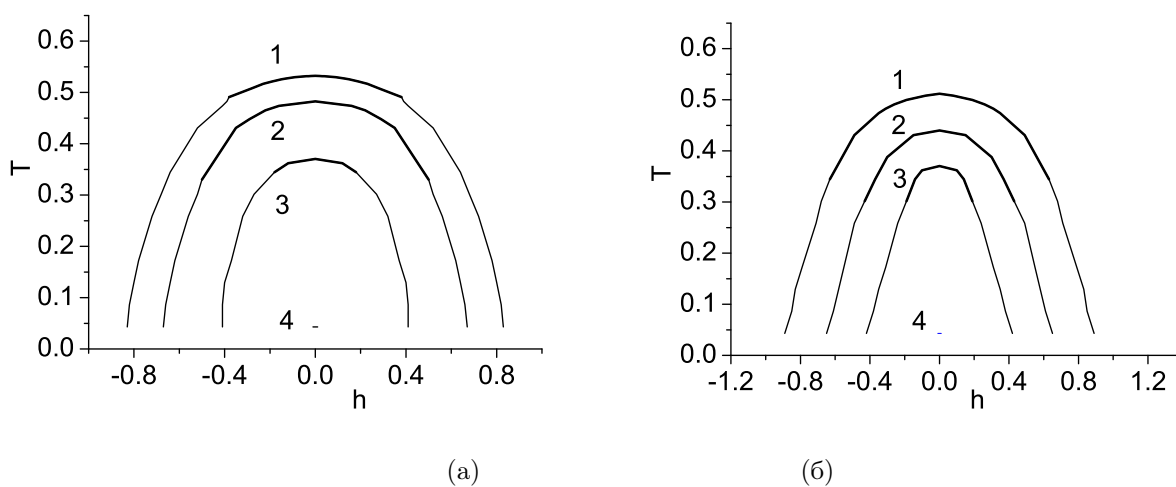


Рис. 6. Лінії фазових переходів з однорідної до модульованої фази; (а) при різних значеннях хімічного потенціалу  $\mu$ : 1, 2, 3, 4 –  $\mu = 0, 0.05, 0.08, 0.12$  eV ( $\Omega = 0, j = 0$ ), (б) при різних значеннях параметра  $j$ : 1, 2, 3, 4 –  $j = 0, 0.05, 0.1, 0.2$  eV ( $\Omega = 0.05$  eV,  $\mu = 0$ ).

#### IV. ВИСНОВКИ

Досліджено рівноважні стани й фазові переходи у квазіодновимірних структурах із водневими зв'язками на основі псевдоспін-електронної моделі, яку ми запропонували. Установлено, що в таких структурах залежно від зовнішнього поля реалізуються фазові переходи першого чи другого роду з однорідної фази до фази з подвоєнням періоду ґратки й відповідно модуляцією заряду. Отримано залежність електронної концентрації й середньої заселеності протонних позицій від температури й зовнішнього поздовжнього поля  $h$ . Показано, що величина стрибка цих величин при фазовому переході першого роду є меншою для структур з більшою частотою тунелювання протона на водневому зв'язку, а також з більшою прямою протон-протонною взаємодією. На основі отриманого рівняння розраховано температуру фазового перехо-

ду другого роду з однорідної до модульованої фази. Розраховано електронний спектр. Досліджено залежність щільності в спектрі від поля  $h$  і температури.

Показано, що псевдоспін-електронна (протон-електронна) взаємодія може спричинити появу зарядомодульованої фази у структурах із водневими зв'язками. Запропоновану модель можна застосувати для опису квазіодновимірних структур так званих галогенозв'язаних металевих комплексів [1], у яких спостерігаються стани з модуляцією заряду.

#### V. ПОДЯКА

Автори вдячні проф. І. В. Стасюкові за обговорення результатів роботи та критичні зауваження до рукопису.

- 
- [1] K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn* **60**, 997 (1991).  
 [2] T. Mitani, H. Kitagawa, H. Okamoto, K. Nakasuji, J. Toyota, M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **216**, 73 (1992).  
 [3] S. Takeda, H. Chihara, T. Inabe, T. Mitani, Y. Maruyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **216**, 235 (1992).  
 [4] K. Nakasuji, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **216**, 213 (1992).  
 [5] T. Inabe, K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, Y. Maruyama, S. Takeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **216**, 229 (1992).  
 [6] I. V. Stasyuk, Yu. V. Sizonenko, R. Ya. Stetsiv, *J. Phys. Stud.* **2**, 463 (1998).  
 [7] E. A. Hillenbrand, S. Scheiner, *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 6266 (1984).  
 [8] I. V. Stasyuk, R. Ya. Stetsiv, Yu. V. Sizonenko, *Condens. Matter Phys.* **5**, 685 (2002).  
 [9] І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, Р. Я. Юречко, *Журн. фіз. досл.* **9**, 349 (2005).  
 [10] I. V. Stasyuk, A. M. Shvaika, K. V. Tabunshchuk, *Condens. Matter Phys.* **2**, 109 (1999); *Ukr. Fiz. Zh.* **45**, 520 (2000).  
 [11] I. V. Stasyuk, T. S. Mysakovych, *J. Phys. Stud.* **5**, 268 (2001).

#### EQUILIBRIUM STATES AND PHASE TRANSITIONS IN HYDROGEN-BONDED MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES

R. Ya. Stetsiv<sup>1</sup>, R. Ya. Yurechko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

<sup>2</sup>*National University "Lvivska Politekhnik", 12, Bandera St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

The possibility of the first- or second-order transitions from uniform phase into that with doubled lattice period in the quasi-one-dimensional structures with hydrogen bonds is studied in the framework of proposed pseudospin-electron model. The dependence of the electron concentration and mean number of protons on site on temperature and asymmetry field were obtained. It was shown that abrupt changes of these characteristics at the first-order transitions is smaller for the structures with a high proton tunnelling frequency. The equation for the second-order phase transition temperature is obtained. The electron spectrum is calculated. The dependence of the splitting of the electron spectrum on temperature and asymmetry field is investigated.