

## ДІАГРАМИ СТАНІВ ОДНОВИМІРНОГО ЙОННОГО ПРОВІДНИКА З ДВОЯМНИМ ЛОКАЛЬНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ДЛЯ ЙОНА

Р. Я. Стеців<sup>1</sup>, О. Я. Фаренюк<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенцицького, 1, Львів, 79011, Україна,  
e-mail: stetsiv@ictp.lviv.ua,

<sup>2</sup>Український католицький університет,  
вул. Свенцицького, 17, Львів, 79011, Україна,  
e-mail: indrekis@ictp.lviv.ua

(Отримано 07 жовтня 2020 р.; в остаточному вигляді — 18 лютого 2021 р.; прийнято до друку — 22 лютого 2021 р.; опубліковано онлайн — 27 березня 2021 р.)

Ми досліджуємо одновимірні йонні провідники з двоямним локальним ангармонічним потенціалом для йона. Методом точної діагоналізації в межах розширеної моделі жорстких бозонів розраховано енергетичний спектр й одночастинкові спектральні густини одновимірного скінченного провідника з періодичними граничними умовами; побудовано діаграми станів. Отримано, що наявність модульовального поля, як і короткосяжних відштовхувальних взаємодій між частинками, приводить до розщеплення в їхньому енергетичному спектрі й появи щілини в ділянці половинного заповнення. Підтверджено наявність надплинної фази за певних значень хімічного потенціалу частинок.

**Ключові слова:** йонний провідник, модель жорстких бозонів, спектральна густина, діаграми станів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.2702>

### I. ВСТУП

Важливою проблемою сучасної фізики, що викликає велике зацікавлення з боку як експериментаторів, так і теоретиків, є дослідження явищ у системах із йонною провідністю. Увага до таких систем зумовлена щораз більшими можливостями їх практичних застосувань — як твердих електролітів, у конденсаторах й акумуляторних батареях, у мембранах паливних комірок [1], у радіоелектроніці, а також у контрольно-вимірювальних приладах спеціального призначення. Саме тому останнім часом синтезують усе нові сполуки з високою йонною провідністю для пошуку матеріалів, стабільних щодо хімічної й механічної дії та з іншими специфічними властивостями. Як приклад, можна навести серію літій провідних матеріалів, синтезованих на основі перовскітних структур [2–4]. Провідність йонних провідників особливо велика, коли кількість йонів виявляється значно меншою від кількості вузлів, тобто є вакансії, багато вузлів виявляються вільними, що полегшує ймовірність перескоку йона з одного вузла на інший. У багатьох суперйоніках перенесення заряду відбувається вздовж ланцюжкових (одновимірних) структур, як-от: у протонному провіднику  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$  [5], деяких суперйонних (суперпротонних) провідниках, зокрема  $\text{CsHSO}_4$  [6], координаційних полімерах на зразок дигідрату оксалату заліза  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$ , нанотрубках [7] тощо. Створено одновимірні системи з джозефсонівськими контактами [8]: один контакт у ширину й декілька сотень тунельних контактів у довжину. Здебільшого квантові системи досліджують за низьких температур, коли транспортні властивості системи переважно

визначаються її основним станом. Рідше вивчають провідність за високих температур, коли не можна обмежитися точно визначеними елементарними збудженнями частинок (див., наприклад, [9]). Особливим класом йонних провідників є кристали, де носії заряду — йони водню (протони). За низьких температур ці кристали є сегнетоелектриками або сегнетоеластиками, а з підвищенням температури вони переходять у суперпротонну фазу; провідність при цьому може зрости на декілька порядків (до них належать системи  $\text{MeNH}_2\text{O}_4$ , де  $M = \text{Cs, Rb, NH}_4$ ;  $X = \text{S, Se}$ ). Численні структурні дослідження показали, що в низькотемпературній фазі йони (протони) перебувають у чітко зафіксованих положеннях, тоді як у високотемпературній фазі вони розподілені з однаковою ймовірністю між декількома позиціями в елементарній комірці.

Для теоретичного опису систем із йонною провідністю на мікроскопічному рівні широко застосовують ґраткові моделі. За довільних заповнень локальних позицій частинок тут звичайно використовують модель Бозе–Габбарда (див. огляд [10]). Широко використовують також ґраткові моделі як на основі статистики Фермі [11–15], так і на основі “змішаної” статистики Паулі [16–29], у якій частинки, з одного боку, мають бозонну природу, а з іншого — підлягають правилам заборони Фермі. Ґраткова модель частинок Паулі подібна до моделі Бозе–Габбарда в наближенні “жорстких” бозонів (за обмежень на числа заповнення  $n_i = 0, 1$ ). Із урахуванням лише одновузлової взаємодії ( $U$ ) в одновимірній моделі Бозе–Габбарда отримано фазу моттівського діелектрика (MI) за цілих значень густини (див., наприклад, [30]). За проміжних концентрацій одержано стан типу суперфлюїду (SF)



(фаза з безмежно великою (розбіжною) довжиною бозонної кореляції та з відсутністю параметра порядку, якщо  $T = 0$ ). Додавання взаємодії ближніх сусідів приводить до появи зарядовпорядкованої CDW (charge density waves) фази з половинним заповненням йонних позицій. Граткова модель Паулі (наближення “жорстких” бозонів) дає змогу описати переходи між цими фазами (для одновимірних систем лише за  $T = 0$ ) включно зі станом типу суперфлюїду (SF) (надплинна фаза), який отримують навіть за відсутності прямої взаємодії між частинками [17, 18, 20].

У попередній нашій роботі [19] із використанням методу точної діагоналізації для скінченних одновимірних йонних провідників із періодичними граничними умовами в межах підходу жорстких бозонів розраховано одночастинкові спектральні густини й встановлено ділянки різних фаз системи залежно від величини міжчастинкової взаємодії  $V$  та модулювального поля  $A$ . Ця робота — продовження попередньої [19]. У цій праці ми досліджуємо одновимірні йонні провідники з двоїмним локальним потенціалом для йона. Зазвичай це протонні провідники в системах із водневими зв'язками. Наша граткова модель жорстких бозонів містить короткосяжну взаємодію між сусідніми йонами, йонне перенесення як уздовж водневих зв'язків із двоїмним локальним потенціалом, так і між зв'язками, а також модулювальне поле. Тут, на відміну від попереднього випадку, ми маємо дві різні взаємодії між йонами (на водневому зв'язку, параметр  $V$ , і між зв'язками, параметр  $w$ ), а також відповідно два різні переноси. Методом точної діагоналізації розраховуємо енергетичний спектр, одночастинкові спектральні густини й встановлюємо на основі характеру частотної залежності спектральних густин ділянки наявності різних фаз системи за  $T = 0$  залежно від величини міжчастинкових взаємодій та модулювального поля.

## II. МОДЕЛЬ Й ОСНОВНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Для опису одновимірних йонних (протонних) провідників із двоїмним локальним ангармонічним потенціалом для йона ми використовуємо квантову одновимірну граткову модель у наближенні жорстких бозонів. Розглядаємо одновимірний кластер із  $N$  позиціями для йона з періодичними граничними умовами. Ураховуємо двостадійний механізм переносу частинок, якому відповідають дві константи переносу:  $\Omega_0$ , що стосується переносу частинок між двома позиціями  $a$  і  $b$  на зв'язку, (зокрема, перенос протона на водневому зв'язку), і  $\Omega_R$ , яка описує перенос частинок між сусідніми (водневими) зв'язками. Уперше така модель була запропонована для протонних провідників у системах із водневими зв'язками в праці [31] і стала відома як орієнтаційно-тунельна модель, оскільки перенос протона між зв'язками можливий завдяки орієнтаційним рухам йонних груп, що формують водневі зв'язки. Модель включає взаємодію

між найближчими частинками, зумовлену короткосяжним відштовхуванням (відповідні енергетичні параметри:  $V$  на зв'язку і  $w$  для сусідніх зв'язків), а також модулювальне поле (параметр  $A$ ). Поле  $A$  сприяє модуляції у просторовому розподілі йонів у т.зв. упорядкованій фазі (наявність такої фази за низьких температур є характерною рисою суперйонних провідників). Гамільтоніан цієї моделі для ланцюжкової структури (яку тут розглядаємо) можна записати так:

$$H = -\mu \sum_i (n_{ia} + n_{ib}) + V \sum_i n_{ia} n_{ib} + w \sum_i n_{ib} n_{i+1,a} + \Omega_0 \sum_i (c_{ia}^+ c_{ib} + c_{ib}^+ c_{ia}) + \Omega_R \sum_i (c_{ib}^+ c_{i+1,a} + c_{i+1,a}^+ c_{ib}) + A \sum_i (n_{ib} - n_{ia}). \quad (1)$$

Оператори  $c_{i,\alpha}$  ( $c_{i,\alpha}^+$ ) у нашому випадку є операторами Паулі, вони описують процеси знищення й народження частинок у позиції  $i, \alpha$  ( $\alpha = a, b$ ); індекс  $i$  нумерує зв'язки, тому  $n_{i,\alpha} = c_{i,\alpha}^+ c_{i,\alpha}$  — це кількість частинок у цій позиції (тут власні значення  $n_{i,a}$  і  $n_{i,b}$  дорівнюють 0 чи 1).

Числовий розрахунок енергетичного спектра ланцюжкової структури з періодичними граничними умовами виконано методом точної діагоналізації. Матриця гамільтоніана, як і матриці  $c_{i,\alpha}$  і  $c_{i,\alpha}^+$  ( $\alpha = a, b$ ), будується на базисі багаточастинкових станів  $|n_{1,a} n_{1,b} \dots n_{N,a} n_{N,b}\rangle$ . Матриця гамільтоніана на базі цих станів діагоналізується числовим способом. Це відповідає перетворенню:

$$U^{-1} H U = \tilde{H} = \sum_p \lambda_p \tilde{X}^{pp}, \quad (2)$$

де  $\lambda_p$  — власні значення гамільтоніана,  $\tilde{X}^{pp}$  — оператори Габбарда.  $\tilde{X}^{pq}$  — проєкційний оператор на стан  $p$ , оператор  $\tilde{X}^{pq} = |p\rangle\langle q|$  переводить стан  $|q\rangle$  у стан  $|p\rangle$  (див. [32], а також [33]). Таке ж перетворення застосовуємо до операторів народження і знищення частинок у позиції  $i, \alpha$  на ланцюжку

$$U^{-1} c_{i,\alpha} U = \sum_{pq} A_{pq}^{i,\alpha} \tilde{X}^{pq}, \quad U^{-1} c_{i,\alpha}^+ U = \sum_{rs} A_{rs}^{i,\alpha*} \tilde{X}^{sr}, \quad (3)$$

де коефіцієнти  $A_{pq}^{i,\alpha}$  — матричні елементи оператора  $c_{i,\alpha}$  на новому базисі.

Як і в попередній нашій роботі [19], ми конструюємо двочасові температурні функції Гріна  $G_{i,\alpha;i,\alpha} = \langle\langle c_{i,\alpha} | c_{i,\alpha}^+ \rangle\rangle$ , що містять інформацію про одночастинковий енергетичний спектр системи. Для операторів Паулі народження і знищення вводимо функції Гріна двох типів: комутаторну функцію Гріна

$$\langle\langle c_{i,\alpha}(t) | c_{i,\alpha}^+(t') \rangle\rangle^{(c)} = -i\Theta(t-t') \langle [c_{i,\alpha}(t), c_{i,\alpha}^+(t')] \rangle \quad (4)$$

та антикомутаторну функцію Гріна

$$\langle\langle c_{i,\alpha}(t) | c_{i,\alpha}^+(t') \rangle\rangle^{(a)} = -i\Theta(t-t') \langle \{c_{i,\alpha}(t), c_{i,\alpha}^+(t')\} \rangle. \quad (5)$$

Одночастинкові спектральні густини визначаються явними частинами цих функцій Гріна:

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha} \text{Im} \langle \langle c_{j,\alpha} | c_{j,\alpha}^{\dagger} \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon} \quad (6)$$

$$= -\frac{1}{\pi N} \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha} \text{Im} \left[ \frac{1}{Z} \sum_{pq} A_{pq}^{j,\alpha} A_{pq}^{j,\alpha*} \frac{e^{-\beta\lambda_p} - \eta e^{-\beta\lambda_q}}{\omega - \frac{1}{\hbar}(\lambda_q - \lambda_p) + i\varepsilon} \right],$$

Тут  $Z = \sum_p e^{-\beta\lambda_p}$ .

Якщо  $\eta = 1$ , то отримуємо спектральну густину комутаторної функції Гріна (4), а за  $\eta = -1$  — спектральну густину антикомутаторної функції Гріна (5). Спектральні густини (6) мають дискретну структуру та містять ряд  $\delta$ -піків у зв'язку зі скінченим розміром ланцюжка. Якщо збільшувати розмір ланцюжка ( $N$ ), то дельта-піки будуть розташовуватися густіше, формуючи за  $N \rightarrow \infty$  зонну структуру. Під час розрахунків ми обмежилися випадком  $N = 12$ . Уведено також малий параметр  $\Delta$  для розширення  $\delta$ -піків згідно з розподілом Лоренца  $\delta(\hbar\omega) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\hbar\omega)^2 + \Delta^2}$ .

### III. ДІАГРАМИ СТАНІВ

Спектральні густини розраховано згідно з формулою (6). Аналізуючи зміну характеру частотної залежності спектральних густин зі зміною параметрів моделі, ми будували діаграми станів. Відповідно до праць, зокрема [34, 35], характерною рисою комутаторної спектральної густини у фазі суперфлюїду (SF) (надплинна фаза) є неперервний перехід за  $\omega = 0$  (що збігається з положенням хімічного потенціалу) її від'ємної гілки, яка за  $\omega < 0$ , у додатну гілку, що за  $\omega > 0$ . У зарядовопорядкованій фазі (CDW) ці дві гілки розділені щільною, і ми маємо розщеплення спектра на дві підзони. Хімічний потенціал за такої умови є в щілині. Середню заселеність стану  $\langle n \rangle$  при цьому хімічному потенціалі  $\mu$  розраховували згідно зі спектральною теоремою  $\langle n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_a(\omega) d\omega}{e^{\beta\omega} + 1}$ , де  $\rho_a$  — антикомутаторна спектральна густина (густина станів). Стан CDW характерний для середнього половинного заселення позицій ( $\langle n \rangle = 1/2$ ), і ми спостерігаємо, зокрема для системи з водневими зв'язками, ситуацію, коли протони заселяють лише "a"-позиції у дво-явному потенціалі на водневому зв'язку (або всі протони заселяють "b"-позиції) уздовж ланцюжка. Ця ситуація відповідає сегнетоелектричному впорядкуванню, проте має загальніше значення. Протони заселяють лише деякі з можливих позицій (тоді як інші позиції залишаються незайнятими), і це є загальною рисою впорядкованих фаз, що наявні в суперйонних кристалах. Ми називаємо таку фазу CDW-фазою, хоча для двомінімумного локального потенціалу для йона на зв'язку, який у цій праці розглядається і здебільшого реалізується для протонів у системах із водневими зв'язками, подвоєння періоду ґратки нема. Для йон-

ного провідника з одномінімумним локальним потенціалом розщеплення спектра появляється завдяки зарядовому впорядкуванню з подвоєнням періоду ґратки (див. [19]). Відходячи від середнього заповнення позицій, ми потрапляємо в стан типу суперфлюїду. Водночас експериментально спостерігаємо зростання провідності системи на декілька порядків. Якщо ми відійдемо далеко від середнього заповнення позицій (наприклад, пониженням хімічного потенціалу  $\mu$ ), то отримаємо перехід до стану, коли комутаторна спектральна густина не має від'ємної гілки. Тоді хімічний потенціал є нижче від зони. Цей стан називають моттівським діелектриком (MI), оскільки протони потребують певної енергії активації для їх транспорту. Ситуація подібна до спостережуваної, зокрема, в оптичних ґратках, коли відбувається перехід SF–MI за проміжних концентрацій частинок. Стан типу моттівського діелектрика ми отримаємо і коли хімічний потенціал над верхньою підзоною, тоді комутаторна спектральна густина має лише від'ємну гілку. Для точнішого опису протонної підсистеми включають у розгляд далекоюсяжні взаємодії. Останні індукують стан CDW, що супроводжується зарядовою модуляцією, коли не всі віртуальні водневі зв'язки в елементарній комірці заселені. Такий стан є аналогом сегнетоеластичної фази в суперйонних провідниках.

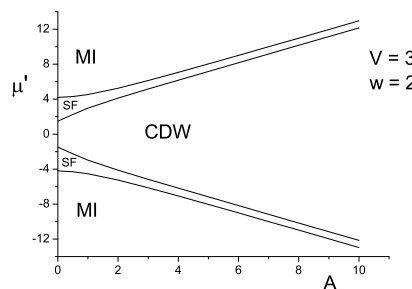


Рис. 1. Діаграма стану одновимірного йонного провідника з двома мінімумними локальними потенціалами для йона в координатах  $(\mu', A)$ ,  $T = 0$

Fig. 1. State diagram for a one-dimensional ionic conductor with the two minima local anharmonic potential for ions in the  $(\mu', A)$  coordinates,  $T = 0$

У цій праці всі розрахунки проведені для нульової температури,  $T = 0$ . Числові значення всіх енергетичних параметрів (включно з  $\hbar\omega$ ) є безрозмірними і подані у відношенні до параметра  $\Omega_0$ . Експериментальні дані, квантово-хімічні розрахунки, напівемпіричні теоретичні оцінки пропонують широку область значень величини короткосяжної взаємодії між йонами,  $V = 3 \times 10^3 \dots 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $w = 10^3 \dots 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , залежно від об'єктів, які розглядаються [37–39]. Параметри переносу  $\Omega_0, \Omega_R$  набувають значень у межах  $40 \dots 2500 \text{ cm}^{-1}$ . Зокрема, на основі експериментальних даних для  $T_c$  водневозв'язаних сегнетоелектриків отримуємо  $V = 5 \times 10^3 \dots 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . У наших розрахунках ми вибрали  $\Omega_R/\Omega_0 = 0.5$ , а значення констант короткосяжної кореляції між частинками міняли в широких межах:  $V/\Omega_0 = 0, 1, \dots 10$ ,  $w/\Omega_0 = 0, 1, \dots 10$ . Зауважимо, що задача інваріантна щодо одночасної

заміни числових значень  $w \leftrightarrow V, \Omega_R \leftrightarrow \Omega_0$ . Для зручності введено величину  $\mu' = \mu - (V + w)/2$ .

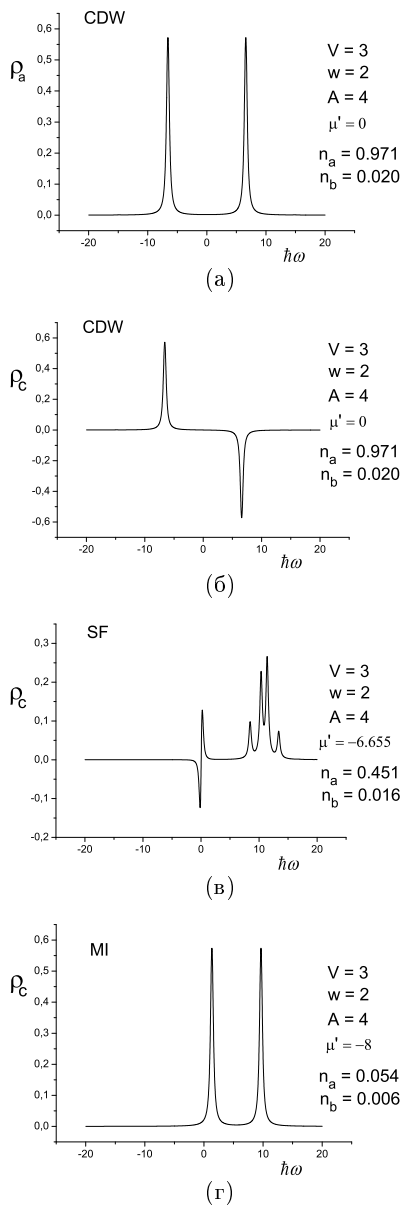


Рис. 2. Антиккомутаторна (а) та комутаторні (б-г) одночастинкові спектральні густини в різних станах одновимірного йонного провідника з двома мінімумами локального потенціалу для йона за  $V = 3, w = 2, A = 4, T = 0, \Delta = 0.25$ . Положення хімічного потенціалу збігається з позицією  $\omega = 0$

Fig. 2. Anticommutator (a) and commutator (б-г) one-particle spectral density for various states of a one-dimensional ionic conductor with the two minima local anharmonic potential for ions;  $V = 3, w = 2, A = 4, T = 0, \Delta = 0.25$ . The chemical potential level is located at  $\omega = 0$

Ми одержали діаграми станів одновимірного йонного провідника з двома мінімумами локального потенціалу для йона для різних значень величини взаємодії між йонами й модулювального поля. Як приклад на рис. 1 зображена отримана діаграма стану за  $V = 3, w = 2$  залежно від величини модулювального поля  $A$ , це фазова діаграма в координатах  $(\mu', A)$ .

Ширину CDW-фази визначаємо величиною взаємодії між йонами й величиною модулювального поля, і в цьому конкретному випадку вона нелінійно зростає зі збільшенням величини модулювального поля за малих полів. За великих значень величини модулювального поля ширина CDW-фази лінійно зростає з полем, і це спостерігаємо для всіх інших значень величини взаємодії між йонами.

На рис. 2 наведені антикомутаторна (а) й комутаторні (б-г) спектральні густини, що відповідають цій діаграмі за  $A = 4$ . Змінюючи значення хімічного потенціалу, ми потрапляємо в ту чи іншу фазу. На графіках наведені середні значення заселеності "а"- і "b"-позицій у двоїмному потенціалі для кожної з фаз. Ширину CDW-фази на діаграмі визначаємо шириною щілини в спектрі. У CDW-фазі отримуємо  $\langle n_a \rangle = 0.971, \langle n_b \rangle = 0.020$ , тобто заселеними є головні позиції "а" в двоїмному локальному потенціалі (якщо  $A = 4$ ).

Положення хімічного потенціалу збігається з позицією  $\omega = 0$ . У CDW-фазі хімічний потенціал є в щілині, тоді як в SF-фазі за  $\omega = 0$  ми отримуємо плавний перехід із від'ємної до додатної гілки комутаторної функції Гріна.

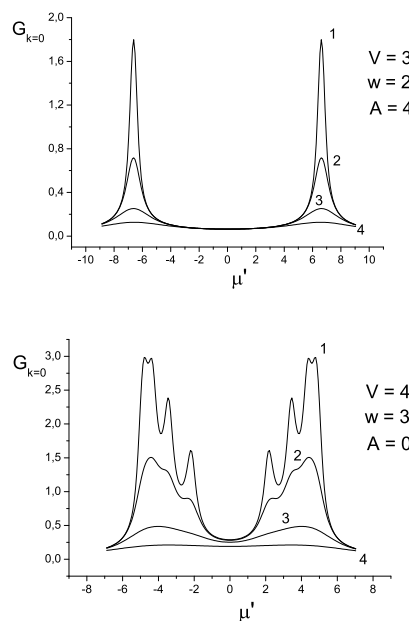


Рис. 3. Фур'є-образ дійсної частини комутаторної функції Гріна за нульової частоти ( $\omega = 0$ ) і нульового хвильового вектора ( $k = 0$ ),  $\text{Re } G_{k=0}(\omega = 0)$ , для різних значень величини взаємодії між частинками й різних значень величини модулювального поля: 1 —  $T = 0.1$ ; 2 —  $T = 0.2$ ; 3 —  $T = 0.5$ ; 4 —  $T = 1$ ;  $\Delta = 1 \times 10^{-6}$

Fig. 3. Fourier transform of the real part of commutator Green's function at zero frequency ( $\omega = 0$ ) and zero wave vector ( $k = 0$ ),  $\text{Re } G_{k=0}(\omega = 0)$ , for various magnitudes of the interaction between particles and the modulating field: 1 —  $T = 0.1$ ; 2 —  $T = 0.2$ ; 3 —  $T = 0.5$ ; 4 —  $T = 1$ ;  $\Delta = 1 \times 10^{-6}$

У роботі [36] показано, що ще одною ознакою надплинної фази (фаза суперфлюїду) є розбіжність фур'є-образу дійсної частини комутаторної функції

Гріна за нульової частоти ( $\omega = 0$ ) і нульового хвильового вектора ( $k = 0$ ),  $\text{Re} G_{k=0}(\omega = 0) \rightarrow \infty$ . Для скінченного ланцюжка, який тут розглядаємо, ми отримали такий вираз для цієї статичної сприйнятливості:

$$G_{k=0}(\omega = 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{Z} \sum_{pq} A_{pq}^i A_{pq}^{j*} \frac{e^{-\beta\lambda_p} - e^{-\beta\lambda_q}}{\lambda_p - \lambda_q + i\varepsilon} \right]. \quad (7)$$

Розрахована тут сприйнятливість  $\text{Re} G_{k=0}(\omega = 0)$  досягає максимальних значень у зоні стану суперфлюїду (SF), проте навіть за  $T = 0$  ці значення залишаються скінченними, що пов'язано зі скінченим розміром ланцюжка і, можливо, з одновимірністю об'єкта.

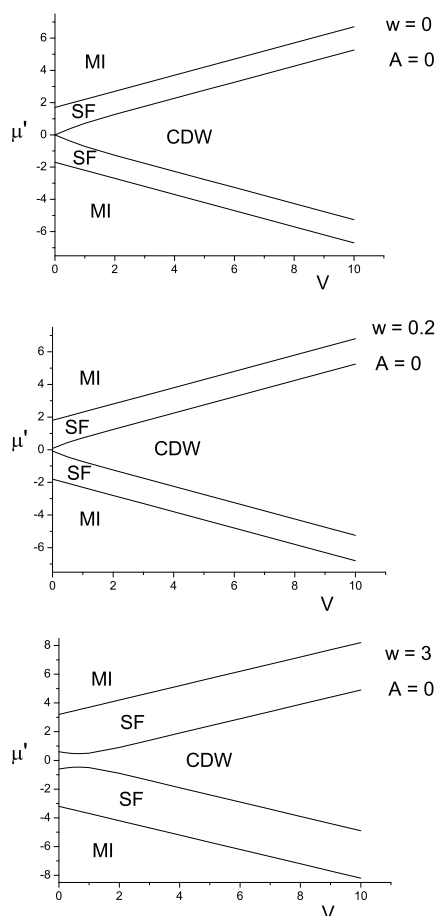


Рис. 4. Діаграми стану одновимірного йонного провідника з двоямним локальним потенціалом для йона в координатах  $(\mu', V)$  при  $A = 0$  ( $T = 0$ )

Fig. 4. State diagrams for a one-dimensional ionic conductor with the two minima local anharmonic potential for ions in the  $(\mu', V)$  coordinates,  $A = 0$  ( $T = 0$ )

На рис. 3 показані результати розрахунку сприйнятливості  $\text{Re} G_{k=0}(\omega = 0)$  за  $V = 3, w = 2, A = 4$  за  $T \neq 0$ . Якщо  $T = 0$  (за цих же параметрів), отримуємо гострий пік у зоні суперфлюїду (надплинній фазі) і максимум сприйнятливості досягає величини 2024.7, що на три порядки більше, ніж за  $T = 0.1$ . Зони рі-

зних фаз за наведених вище параметрів можна переглянути на діаграмі стану на рис. 1. На рис. 3 наведені також результати розрахунку за  $V = 4, w = 3, A = 0$  за  $T \neq 0$ . Якщо  $T = 0$  за цих параметрів, максимум сприйнятливості в зоні суперфлюїду досягає величини 636.6, що на два порядки більше, ніж за  $T = 0.1$ . Зони різних фаз за цих параметрів можна переглянути на діаграмі стану на рис. 4. Із підвищенням температури (див. рис. 3) максимум функції  $\text{Re} G_{k=0}(\omega = 0)$  розмивається і тенденція до згаданої нестійкості зникає. Це є додатковим свідченням того, що в одновимірному випадку надплинна фаза можлива лише за  $T = 0$ .

Описані вище CDW-, SF- і MI-фази та фазові переходи між ними для одновимірної структури можливі лише за нульової температури. Проведені тут розрахунки для низьких температур показали, що ми можемо виділяти зони існування станів типу CDW, SF, MI, як таких, у яких наближено зберігається вигляд спектральних функцій, характерний для фаз за  $T = 0$ . У цьому разі перехід між зонами не є справжнім фазовим переходом і має кросоверний характер.

На рис. 4, 5 зображені отримані діаграми стану одновимірної системи за  $T = 0, A = 0$  залежно від величини короткосяжних взаємодій між частинками  $V$  і  $w$ .

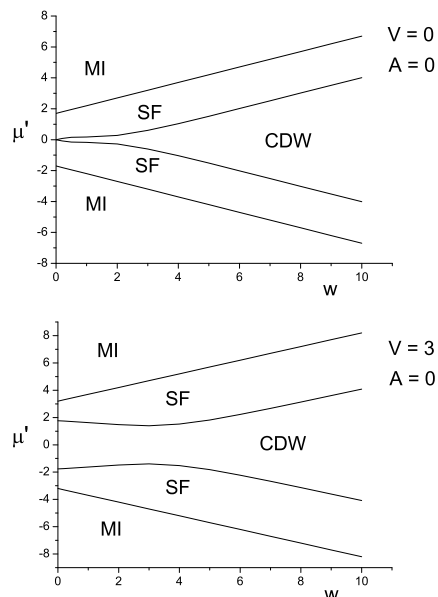


Рис. 5. Діаграми стану одновимірного йонного провідника з двоямним локальним потенціалом для йона в координатах  $(\mu', w)$  за  $A = 0$  ( $T = 0$ )

Fig. 5. State diagrams for a one-dimensional ionic conductor with the two minima local anharmonic potential for ions in the  $(\mu', w)$  coordinates,  $A = 0$  ( $T = 0$ )

Характерною рисою всіх діаграм в координатах  $(\mu', V)$  і  $(\mu', w)$  є те, що лінія розмежування фаз SF–MI є точно прямою лінією залежно від  $V$  чи  $w$ . Це саме ми спостерігали в попередній нашій роботі [19], у якій досліджували основні стани йонних провідників. За великих значень величин обох взаємодій між частин-

ками  $V$  і  $w$  і подальшому їх зростанні лінії розмежування фаз CDW–SF і SF–MI стають паралельними й ширина SF-фази стає постійною, а ширина CDW-фази (у  $\mu'$ -координатах) лінійно зростає зі збільшенням величини взаємодії. За проміжних значень взаємодій отримано нелінійну залежність, є ділянки звузнення CDW-фази і мінімуму ширини цієї фази.

#### IV. ВИСНОВКИ

Ми досліджуємо одновимірні йонні провідники з двоямним локальним ангармонічним потенціалом для йона. Здебільшого це протонні провідники в системах із водневими зв'язками. Методом точної діагоналізації в межах розширеної моделі жорстких бозонів розраховано енергетичний спектр й одночастинкові спектральні густини одновимірних скінченних систем із періодичними граничними умовами за  $T = 0$  і встановлено на основі характеру частотної залежності спектральних густин існування різних фаз залежно від величини короткосяжних відштовхувальних взаємодій між частинками  $V$  і  $w$  і модулювального поля  $A$ . Отримано, що наявність модулювального поля  $A$ , як і взаємодій  $V$  і  $w$  між частинками, приводить до розщеплення в їхньому енергетичному спектрі та появи щілини в зоні половинного заповнення (появи CDW-фази). Зарядовпорядкована CDW-фаза є лише за середнього половинного заповнення йонних позицій  $(\langle n_a \rangle + \langle n_b \rangle)/2 = 1/2$ . Відходячи від половинного заповнення, ми потрапляємо у фазу суперфлюїду (SF — надплинна фаза). У цій фазі на декілька порядків зростає провідність системи. Далеко від половинного заповнення отримано перехід SF–MI. Згадані фази й фазові переходи між ними для

одновимірної системи бувають лише за  $T = 0$ . Наявність надплинної фази підтверджена одержанням гошим піком (максимумом) дійсної частини статичної сприйнятливості  $\text{Re } G_{k=0}(\omega = 0)$  за  $T = 0$ . Передбачувану розбіжність цієї сприйнятливості в SF-фазі  $\text{Re } G_{k=0}(\omega = 0) \rightarrow \infty$  ми не отримали, що зумовлено скінченним розміром провідника і, можливо, його одновимірністю. Проте ми показали, що за малих температур максимум  $\text{Re } G_{k=0}(\omega = 0)$  на декілька порядків менший, ніж за  $T = 0$  і з наступним підвищенням температури максимум розвивається, що свідчить про те, що в одновимірному випадку надплинна фаза є лише, якщо  $T = 0$ .

Ми одержали фазові діаграми рівноважних станів системи залежно від величини взаємодій між йонами й величини модулювального поля. Показано, що ширина CDW-фази (у  $\mu$ -координатах) збільшується зі зростанням величини модулювального поля. Залежність ширини CDW-фази від короткосяжних відштовхувальних взаємодій між частинками  $V$  і  $w$  складніша. За великих значень величин взаємодій між частинками  $V$  і  $w$  і подальшого їх зростання ширина CDW-фази (в  $\mu$ -координатах) лінійно зростає зі збільшенням величини взаємодії. За проміжних значень взаємодій отримано нелінійну залежність, є ділянки звузнення CDW-фази і мінімуму ширини цієї фази. Для йонних провідників з одномінімунним локальним потенціалом для йона (див. [19]) мінімуму ширини CDW фази зі збільшенням величини взаємодії  $V$  (у цьому разі  $V = w$ ) не спостерігали. Характерною рисою всіх останніх діаграм є те, що лінія розділу SF–MI-фаз у координатах  $(\mu', V)$  і  $(\mu', w)$  є точно прямою лінією залежно від  $V$  чи  $w$ . Це простежували і в попередній нашій праці [19].

- 
- [1] P. P. Kumar, S. Yashonath, J. Chem. Sci. **118**, 135 (2006); <https://doi.org/10.1007/BF02708775>.
- [2] A. Belous, Solid State Ion. **90**, 193 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7).
- [3] A. Belous, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1797 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00118-2).
- [4] A. Belous, Ionics **4** (5-6), 360 (1998); <https://doi.org/10.1007/BF02375878>.
- [5] A. Pietraszko, J. Goslar, W. Hilczler, L. Szczepańska, J. Mol. Struct. **688**, 5 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.07.013>.
- [6] G. Lahajnar, R. Blinc, J. Dolinšek, D. Arčon, J. Slak, Solid State Ion. **97**, 141 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00084-2).
- [7] M. Yamada, W. Mingdeng, I. Honma, Z. Haoshen, Electrochem. Commun. **8**, 1549 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.020>.
- [8] E. Chow, P. Delsing, D. P. Haviland, Phys. Rev. Lett. **81**, 204 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.204>.
- [9] S. Mukerjee, V. Oganessian, D. Huse, Phys. Rev. B **73**, 035113 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035113>.
- [10] I. Bloch, J. Daliberd, W. Zwerger, Rev. Mod. Phys. **80**, 885 (2008); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.885>.
- [11] W. Salejda, N. A. Dzhavadov, Phys. Status Solidi B **158**, 119 (1990); <https://doi.org/10.1002/pssb.222158011>.
- [12] I. V. Stasyuk, N. Pavlenko, B. Hilczler, Phase Transit. **62**, 135 (1997); <https://doi.org/10.1080/01411599708220065>.
- [13] V. V. Krasnogolovets, P. M. Tomchuk, Phys. Status Solidi B **130**, 807 (1985); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221300247>.
- [14] I. V. Stasyuk, O. Vorobyov, B. Hilczler, Solid State Ion. **145**, 211 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00960-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00960-2).
- [15] I. V. Stasyuk, O. Vorobyov, Phase Transit. **80**, 63 (2007); <https://doi.org/10.1080/01411590701315443>.
- [16] G. D. Mahan, Phys. Rev. B **14**, 780 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.780>.

- [17] I. V. Stasyuk, I. R. Dulepa, *Condens. Matter Phys.* **10**, 259 (2007); <https://doi.org/10.5488/CMP.10.2.259>.
- [18] I. V. Stasyuk, I. R. Dulepa, *J. Phys. Stud.* **13**, 2701 (2009); <https://doi.org/10.30970/jps.13.2701>.
- [19] R. Ya. Stetsiv, *J. Phys. Stud.* **17**, 4702 (2013); <https://doi.org/10.30970/jps.17.4702>.
- [20] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 170 (1990); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.62.113>.
- [21] R. Micnas, S. Robaszkiewicz, *Phys. Rev. B* **45**, 9900 (1992); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.9900>.
- [22] M. Rigol, A. Muramatsu, M. Olshanii, *Phys. Rev. A* **74**, 053616 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.053616>.
- [23] I. Hen, M. Rigol, *Phys. Rev. B* **80**, 134508 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134508>.
- [24] I. Hen, M. Iskin, M. Rigol, *Phys. Rev. B* **81**, 064503 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.064503>.
- [25] G. G. Batrouni, R. T. Scalettar, *Phys. Rev. B* **46**, 9051 (1992); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.9051>.
- [26] G. G. Batrouni, R. T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1599 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1599>.
- [27] K. Bernardet *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 104519 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104519>.
- [28] K. Bernardet, G. G. Batrouni, M. Troyer, *Phys. Rev. B* **66**, 054520 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054520>.
- [29] G. Schmid, S. Todo, M. Troyer, A. Dorneich, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167208 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.167208>.
- [30] T. D. Kuhner, S. R. White, H. Monien, *Phys. Rev. B* **61**, 12474 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12474>.
- [31] I. V. Stasyuk, O. L. Ivankiv, N. I. Pavlenko, *J. Phys. Stud.* **1**, 418 (1997); <https://doi.org/10.30970/jps.01.418>.
- [32] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A* **285**, 542 (1965); <https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0124>.
- [33] І. В. Стасюк, *Функції Гріна у квантовій статистичній твердій тілі* (ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2013).
- [34] C. Menotti, N. Trivedi, *Phys. Rev. B* **77**, 235120 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235120>.
- [35] I. V. Stasyuk, O. Vorobyov, *Condens. Matter Phys.* **16**, 23005 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.23005>.
- [36] I. V. Stasyuk, T. S. Mysakovich, *Condens. Matter Phys.* **12**, 539 (2009); <https://doi.org/10.5488/CMP.12.4.539>.
- [37] W. Münch, K. D. Kreuer, U. Traub., J. Maier, *Solid State Ion.* **77**, 10 (1995); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00045-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00045-8).
- [38] R. Hassan, E. S. Campbell, *J. Chem. Phys.* **97**, 4362 (1992); <https://doi.org/10.1063/1.463902>.
- [39] M. Eckert, G. Zundel, *J. Phys. Chem.* **92**, 7016 (1988); <https://doi.org/10.1021/j100335a035>.

## STATE DIAGRAMS OF ONE-DIMENSIONAL ION CONDUCTORS WITH THE TWO MINIMA LOCAL ANHARMONIC POTENTIAL FOR IONS

R. Ya. Stetsiv<sup>1</sup>, O. Ya. Farenjuk<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics NAS of Ukraine,  
1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine,  
e-mail: stetsiv@icmp.lviv.ua,*

<sup>2</sup>*Ukrainian Catholic University,  
17, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine,  
e-mail: indrekis@icmp.lviv.ua*

We examine one-dimensional ion conductors with the two minima local anharmonic potential for ions using an extended hard-core boson lattice model. Energy spectrum and one-particle spectral densities were calculated using the exact diagonalization method for finite one-dimensional system with periodic boundary conditions. It was shown that at  $T = 0$  the repulsive short-range interaction between particles results in the emergence of a gap in the energy spectrum in the limit of half-filling of ionic sites (the emergence of the charge-density-wave phase). A similar effect is also created by the influence of the modulating field. The charge-density-wave (CDW) phase exists only at half-filling of ionic sites. When we walk away from the half-filling, we get in a superfluid (SF) phase. In this phase, conductivity of the system grows by a few orders. The above phases and phase transitions between them for a one-dimensional system exist only at  $T = 0$ . We confirmed the presence of the SF phase by obtaining a sharp peak (maximum) of the Fourier transform of the real part of commutator Green's function of bosons at  $k = 0$ ,  $\omega = 0$ ,  $T = 0$ . We did not obtain a predictable divergence of this static susceptibility in the SF phase, which is predefined by the finite size of the ion conductor and maybe its onedimensionality. However, we showed that at small temperatures it is a few orders smaller than at  $T = 0$ , and with further increases in temperature the maximum of this susceptibility becomes smeared, which testifies that in a one-dimensional system a SF phase is only at  $T = 0$ .

We obtained phase diagrams of equilibrium states of the system dependent on the interactions between ions and the modulating field. It is shown that the width of the CDW phase (in  $\mu$  coordinates) grows with an increase in the value of the modulating field. Dependence of the width of the CDW phase on short-range interactions between ions is more complex. With large values of the interactions and their further increase, we obtained a linear dependence of the CDW phase width on the values of interactions between

particles. With intermediate values of the interactions, narrowing of the CDW phase is possible and a minimum of its width is observed (in  $\mu$  coordinates) depending on the values of interactions between ions. A characteristic feature of all the latter diagrams is that the line separating the SF and Mott insulator (MI) phases is strictly a straight line depending on the values of interactions between ions.

**Key words:** ion conductor, hard-core boson model, spectral density, state diagrams.