

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-98-30U

І.В. Стасюк, Н. Павленко

МІКРОСКОПІЧНИЙ ОПИС ПРОТОННОЇ ПРОВІДНОСТІ  
В СУПЕРІОННИХ КРИСТАЛАХ

PACS: 64.60.Cn, 66.10.Ed, 66.30.Dn, 66.30.Hs

**Мікроскопічний опис протонної провідності в суперіонних кристалах**

І.В.Стасюк, Н.Павленко

**Анотація.** Запропонована мікроскопічна модель для опису динаміки протонної підсистеми в суперіонних кристалах з водневими зв'язками, в якій враховано двостадійний орієнтаційно-тунельний механізм протонного транспорту. При цьому досліджено вплив динаміки кисневої підсистеми, який приводить до сильного поляронного ефекту, а також віртуальний (в суперіонних фазах) або впорядкований характер системи водневих зв'язків. Протонна провідність обчислена в рамках теорії лінійного відгуку (як приклад розглядались кристали класу  $M_3H(XO_4)_2$ ). Проаналізовано температурні та частотні залежності провідності.

**Microscopic Description of the Protonic Conductivity in Superionic Crystals**

I.V. Stasyuk, N. Pavlenko

**Abstract.** Microscopic model with taking into account the two-stage mechanism of the proton transport is proposed for the description of the proton subsystem dynamics in superionic crystals with hydrogen bonds. The influence of the oxygens subsystem dynamics which leads to the strong polaronic effect as well as the virtual (in superionic phases) or ordered (in low-temperature phases) character of the hydrogen-bonded system is studied. The protonic conductivity is evaluated in the frame of linear response theory (as an example the  $M_3H(XO_4)_2$ -class of crystals is considered). Temperature and frequency dependences of conductivity are analyzed.

## 1. Вступ

Суперіонні кристали з водневими зв'язками цікаві як протонними впорядкуваннями при низьких температурах, так і досить високою протонною провідністю, яка значно зростає в високотемпературних суперіонних фазах. Саме явище провідності при цьому є пов'язане з динамічним розвпорядкуванням сітки водневих зв'язків, що супроводжується збільшенням кількості можливих позицій для протонів. Експерименти з розсіянням нейтронів [1–3] підтверджують той факт, що транспорт протонів відбувається в рамках двостадійного механізму Гротхуса (перенос протону вздовж водневого зв'язка, а також реорієнтація іонних груп разом з протоном, що супроводжується руйнуванням зв'язка та утворенням нового). Незважаючи на детальне експериментальне вивчення, все ще існують нерозв'язані проблеми в теоретичному описі протонної кінетики, що зумовлено складністю опису цих явищ для дво- або тривимірної сітки водневих зв'язків.

В даній роботі як об'єкти для опису протонної провідності вибрані кристали групи  $M_3N(XO_4)_2$  ( $M=K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $X=Se, S$ ). Перебудова сітки водневих зв'язків при структурних фазових переходах в цих системах вивчалась в рамках моделі типу ґраткового газу в [4–6]. При цьому гамільтоніан мав наступний вигляд:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ ff'}} \Phi_{ff'}(mm') n_{mf} n_{m'f'} - \mu \sum_{mf} n_{mf} \quad (1.1)$$

де  $n_{mf} = \{0, 1\}$ —середня заселеність  $f$ -го водневого зв'язка в примітивній комірниці з вектором  $\mathbf{R}_m$ ;  $\Phi_{ff'}(mm')$ —енергія міжпротонної взаємодії,  $\mu$ —хімічний потенціал, який визначається з відповідного рівняння при заданій протонній концентрації. В попередній роботі [7] для опису протонного транспорту була запропонована модель, в якій перенос протонів розглядається як динамічне руйнування і утворення водневих зв'язків внаслідок реорієнтацій груп  $XO_4$ , приймаючи одномінімунне наближення для протонного потенціалу на зв'язку. Дана робота є узагальненням [7], оскільки поряд з реорієнтаціями тут включено в розгляд процеси тунелювання протона між двома потенціальними мінімумами. При цьому досліджено вклад обох процесів в загальну провідність, а також їх вплив на частотні та температурні залежності  $\sigma$ .

## 2. Врахування двомінімунного протонного потенціалу на водневому зв'язку

Оскільки реально в системі потенціал протона на водневому зв'язку є двомінімунний, то доцільно розглянути вплив тунелювання на протонну провідність. З цією метою на кожному зв'язку  $(m, f)$  розглядаються наступні стани:

$$\begin{aligned} |0\rangle_{mf} &= |00\rangle_{mf} \quad (\text{відсутність водневого зв'язка}) \\ |a\rangle_{mf} &= |10\rangle_{mf} \quad (\text{протон в правій}) \\ |b\rangle_{mf} &= |01\rangle_{mf} \quad (\text{або лівій потенціальній ямі на зв'язку}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Стан  $|11\rangle_{mf}$  виключаємо, це означає, що енергія такої конфігурації з двома протонами є безмежно великою. Вводячи проєкційні оператори (оператори Хаббарда) на станах (2.1)

$$X_{mf}^{pq} = |p\rangle_{mf} \langle q|_{mf}, \quad (2.2)$$

процес тунелювання можна описати наступним доданком:

$$\Omega_0 \sum_{mf} (X_{mf}^{ab} + X_{mf}^{ba}), \quad (2.3)$$

де  $\Omega_0$ —інтеграл тунелювання, тоді як реорієнтаційний доданок [7] тепер набуде вигляду:

$$\Omega_R \sum_{\substack{f \\ f \neq f'}} (X_{mf}^{a0} X_{mf'}^{0a} + X_{mf}^{b0} X_{m+\mathbf{a}_f-\mathbf{a}_{f'}}^{0b}), \quad (2.4)$$

тут  $\mathbf{a}_f$ —вектори трансляцій кристалічної ґратки.

Оператори заселеностей водневих зв'язків представляються через оператори Хаббарда:

$$n_{mf} = X_{mf}^{aa} + X_{mf}^{bb}. \quad (2.5)$$

Аналогічно як і в випадку одноямого потенціалу [7] врахуємо зміну протонного потенціалу, а також інтеграл тунелювання в результаті впливу коливної підсистеми киснів:

$$\sum_{mf} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ j=2,4}} \tau_{mf}(\mathbf{k}j) (b_{\mathbf{k}j} + b_{-\mathbf{k}j}^+) n_{mf}, \quad (2.6)$$

$$\sum_{mf} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ j=2,4}} \rho_{mf}(\mathbf{k}j) (b_{\mathbf{k}j} + b_{-\mathbf{k}j}^+) (X_{mf}^{ab} + X_{mf}^{ba}), \quad (2.7)$$

де розглядається зв'язок протонної підсистеми з гілками  $j = 2, 4$  антифазних коливань сусідніх іонів кисню.

Зробивши унітарне перетворення на зв'язку

$$\tilde{H}_{mf} = U H_{mf} U^T, \quad U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

перейдемо до нових станів системи, на яких частини гамільтоніана (2.3) та (2.7) діагоналізуються:

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{mf \\ m'f'}} \Phi_{ff'}(mm') n_{mf} n_{m'f'} + (\Omega_0 - \mu) \sum_{mf} \tilde{X}_{mf}^{aa} - \\ &(\Omega_0 + \mu) \sum_{mf} \tilde{X}_{mf}^{bb} + \sum_{mf} \sum_{\substack{kj \\ s=a,b}} \tau_{mf}^s(\mathbf{k}j) (b_{\mathbf{k}j} + b_{-\mathbf{k}j}^+) \tilde{X}_{mf}^{ss} + \\ &\sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega_j(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}j}^+ b_{\mathbf{k}j} + \tilde{H}_R, \end{aligned} \quad (2.9)$$

де

$$\tau_{mf}^{a/b}(\mathbf{k}j) = \tau_{mf}(\mathbf{k}j) \pm \rho_{mf}(\mathbf{k}j). \quad (2.10)$$

Подібно до [7], виконаємо канонічне перетворення зсуву  $\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS}$ , причому

$$S = \sum_{mfs} v_{mfs} \tilde{X}_{mf}^{ss}, \quad (2.11)$$

після чого представимо протонну частину гамільтоніана крім ротаційного члена в наближенні середнього поля:

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_{MF} &= \sum_{mf} \{(\Omega_0 - \mu) \tilde{X}_{mf}^{aa} - (\Omega_0 + \mu) \tilde{X}_{mf}^{bb}\} + \sum_{mfs} \gamma_{fs}(m) \tilde{X}_{mf}^{ss} + \\ &\sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega_j(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}j}^+ b_{\mathbf{k}j} + \tilde{H}'_R + U_0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

де внутрішні поля в стані  $|\tilde{s}\rangle$ , перенормовані коливною підсистемою

$$\begin{aligned} \gamma_{fs}(m) &= \gamma_f(m) - \delta_{mf}^s - \Delta_{mf}^s, \\ \delta_{mf}^s &= \sum_{m'f's'} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\tau_{mf}^s(\mathbf{k}j) \tau_{m'f'}^{s'}(-\mathbf{k}j)}{\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \langle \tilde{X}_{m'f'}^{s's'} \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{mf}^s &= \sum_{\mathbf{k}j} \frac{|\tau_{mf}^s(\mathbf{k}j)|^2}{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}, \\ U_0 &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{mf \\ m'f'}} \Phi_{ff'}(mm') \bar{n}_{mf} \bar{n}_{m'f'} + \\ &\sum_{\substack{mfs \\ m'f's'}} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\tau_{mf}^s(\mathbf{k}j) \tau_{m'f'}^{s'}(-\mathbf{k}j)}{\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \langle \tilde{X}_{mf}^{ss} \rangle \langle \tilde{X}_{m'f'}^{s's'} \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ротаційна частина гамільтоніана протонного переносу представляється на нових станах  $|\tilde{s}\rangle$  наступним доданком:

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_R &= \frac{\Omega_R}{2} \sum_{\substack{m \\ f \neq f'}} \sum_{ss'} \{(-1)^{\delta_{ss'}+1} \tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{m'f'}^{0s'} X_{ff'}^{ss'}(mm) + \\ &\tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{m+\mathbf{a}_f-\mathbf{a}_{f'},f'}^{0s'} X_{ff'}^{ss'}(m, m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f'})\}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

де запроваджені експоненціальні фононні оператори

$$X_{ff'}^{ss'}(mm') = \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\Delta \tau_{ff'}^{ss'}(\mathbf{k}j | mm') (b_{\mathbf{k}j} - b_{-\mathbf{k}j}^+)}{\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \right\}. \quad (2.15)$$

Побудуємо оператор протонного струму, який складається в нашому випадку з двох частин

$$\tilde{J} = \tilde{J}_T + \tilde{J}_R. \quad (2.16)$$

Перший доданок описує процеси реорієнтаційних переходів протонів внаслідок динаміки іонних груп, тоді як друга частина відповідає процесам тунелювання на зв'язках. Після унітарних перетворень тунельна частина оператора струму має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_T &= \frac{e}{i\hbar} \sum_{mf} \mathbf{R}_f^{ab} \left( \Omega_{mf} X_{ff'}^{ba}(mm) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \rho_{mf}(\mathbf{k}j) [B_{\mathbf{k}j} X_{ff'}^{ba}(mm) + \right. \\ &\left. X_{ff'}^{ba}(mm) B_{\mathbf{k}j}] \tilde{X}_{mf}^{ba} + H.c. \right), \end{aligned} \quad (2.17)$$

де  $\mathbf{R}_f^{ab} = \mathbf{R}_{mf}^a - \mathbf{R}_{mf}^b$  - вектори-відстані між потенціальними ямами на  $f$ -му зв'язку,  $B_{\mathbf{k}j} = b_{\mathbf{k}j} + b_{-\mathbf{k}j}^+$ , і

$$\begin{aligned} \Omega_{mf} &= \Omega_0 + 2 \sum_{m'f's'} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\tau_{m'f'}^{s'}(-\mathbf{k}j)}{\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \rho_{mf}(\mathbf{k}j) \langle \tilde{X}_{m'f'}^{s's'} \rangle = \\ &\Omega_0 + \delta_{mf}^a - \delta_{mf}^b + \frac{1}{2} (\Delta_{mf}^a - \Delta_{mf}^b), \end{aligned} \quad (2.18)$$

а ротаційна частина представляється у вигляді:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_R = & -\frac{e}{i\hbar} \frac{\Omega_R}{2} \sum_{\substack{m \\ f \neq f'}} \sum_{s \neq s'} \mathbf{R}_{ff'} \left( \tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{mf'}^{0s} X_{ff'}^{ss'}(mm) - \right. \\ & \tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{mf'}^{0s'} X_{ff'}^{s's'}(mm) - \tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{m+\mathbf{a}_f-\mathbf{a}_{f'}}^{0s} X_{ff'}^{ss'}(m, m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f'}) - \\ & \left. \tilde{X}_{mf}^{s0} \tilde{X}_{m+\mathbf{a}_f-\mathbf{a}_{f'}}^{0s'} X_{ff'}^{s's'}(m, m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f'}) \right) + H.c., \end{aligned} \quad (2.19)$$

де  $\mathbf{R}_{ff'} = \mathbf{R}_{mf}^a - \mathbf{R}_{mf'}^a = -(\mathbf{R}_{mf}^b - \mathbf{R}_{m+\mathbf{a}_f-\mathbf{a}_{f'}}^b)$ .

З виразів (2.17) та (2.19) бачимо, що оператори  $\tilde{J}_R$  і  $\tilde{J}_T$  описують струм, активований фононими процесами розсіяння в результаті взаємодії зі зміщеннями киснів O(2). Тоді згідно з формулою Кубо, за якою обчислюється провідність,

$$\sigma(\omega, T) = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \int_0^\beta d\lambda \langle J(t - i\hbar\lambda) J(0) \rangle, \quad (2.20)$$

отримуємо:

$$\sigma(\omega) = \sigma_T + \sigma_R + \sigma_{TR}, \quad (2.21)$$

де  $\sigma_T$ -це внесок, що походить з тунелювання,  $\sigma_R$ -з реорієнтацій, а  $\sigma_{TR}$  описує змішані двостадійні процеси тунелювання плюс реорієнтації, що і відповідає механізму Гроттхуса.

Розглянемо спочатку член  $\sigma_T$ . Аналогічно як в [7], при обчисленні кореляторів  $\langle \tilde{J}\tilde{J} \rangle$  за теорією збурень до другого порядку за переносом  $\Omega_R$  задача зводиться до знаходження окремо протонної і фононної частин на основі гамільтоніана (2.12) без ротаційної частини  $\tilde{H}'_R$ . Фононна частина кореляторів обчислюється подібно до [7] в наближенні сильного протон-фононного зв'язку. Протонні кореляційні функції після переходу до представлення Шредінгера для операторів  $\tilde{X}_{mf}^{ab}(z)$  і  $\tilde{X}_{mf}^{ba}(z)$  ( $z = t - i\hbar\lambda$ ) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{X}_{mf}^{ab}(z) \tilde{X}_{m_1f_1}^{ba} \rangle &= \delta_{ff_1} (m - m_1) \langle \tilde{X}_{mf}^{aa} \rangle \times \\ & \exp\left(\frac{iz}{\hbar} [2\Omega_0 - \Delta_{mf}^a + \Delta_{mf}^b - \gamma_{fb}(m) + \gamma_{fa}(m)]\right), \\ \langle \tilde{X}_{mf}^{ba}(z) \tilde{X}_{m_1f_1}^{ab} \rangle &= \delta_{ff_1} (m - m_1) \langle \tilde{X}_{mf}^{bb} \rangle \times \\ & \exp\left(-\frac{iz}{\hbar} [2\Omega_0 - \Delta_{mf}^a + \Delta_{mf}^b - \gamma_{fb}(m) + \gamma_{fa}(m)]\right). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Тоді в результаті отримуємо наступний вираз для  $\sigma_T$ :

$$\sigma_T^r = \frac{e^2}{\hbar^2} \frac{\sqrt{\pi}}{v_c} \tau_{ab} P_0^{ab} \frac{\text{sh}\beta\hbar\omega/2}{\hbar\omega/2} \sum_f (\mathbf{R}_f^{ab}(\mathbf{r}))^2 (s_f^{(1)} \langle \tilde{X}_{mf}^{bb} \rangle + s_f^{(2)} \langle \tilde{X}_{mf}^{aa} \rangle) \quad (2.23)$$

де

$$\begin{aligned} s_f^{(1/2)} &= \Omega_f^2 - \frac{2}{9} \bar{n}_0 (1 + \bar{n}_0) (E_0^{ab})^2 + \\ & \frac{1}{9} (E_0^{ab})^2 \left( (1 + \bar{n}_0)^2 c_{f,-2}^{(1/2)} + \bar{n}_0^2 c_{f,2}^{(1/2)} \right) + \\ & \frac{1}{3} E_0^{ab} \left[ (\pm 2\Omega_f + \frac{1}{2} \hbar\omega_0) (1 + \bar{n}_0) c_{f,-1}^{(1/2)} + \right. \\ & \left. (\mp 2\Omega_f + \frac{1}{2} \hbar\omega_0) \bar{n}_0 c_{f,1}^{(1/2)} \right], \end{aligned} \quad (2.24)$$

тут коефіцієнти  $c_{f,l}^{(1/2)} = \exp(\pm \frac{1}{2} \beta \hbar \Omega_{f,l} - \tau_{ab}^2 (\omega \pm \Omega_{f,l})^2)$ , ( $\hbar\Omega_{f,l} = -2\Omega_0 + \Delta_f^a - \Delta_f^b + \gamma_{fb} - \gamma_{fa} + l \cdot \hbar\omega_0$ ).

Середній час перескоку протона між двома мінімумами на зв'язку  $\tau_{ab}$  задається співвідношенням  $\tau_{ab}^2 = \frac{3}{8} \beta \hbar^2 / E_0^{ab}$ , де  $E_0^{ab} = \frac{(\hbar \nabla v_{ab})^2}{M(\hbar\omega_0)^2}$  - енергія, необхідна для дисоціації протонного полярона при активованому фононами переносі на зв'язку,  $\nabla v_{ab} = \nabla v_a - \nabla v_b = 2\nabla\Omega_0$  - характеризує зміну інтегралу тунелювання при зміні віддалі між киснями O(2)'-O(2)". Тут введені позначення для параметрів  $\nabla v_{a/b} = \nabla V \pm \nabla\Omega_0$ , що виникають в результаті унітарного перетворення (2.8). Значення параметрів  $\nabla V$  та  $\nabla\Omega_0$  отримано з [8,9] використовуючи отримані в цих роботах дані про залежності протонного потенціалу та енергії тунельного розщеплення на зв'язку від відстані між киснями. При цьому шляхом диференціювання можна дістати  $\nabla V = 2.4$  eV/Å,  $\nabla\Omega_0 = -0.5$  eV/Å. Фононна експонента  $P_0^{ab} = e^{-\beta E_0^{ab}/6}$ , а середнє число фононів  $\bar{n}_0$  з частотою  $\omega_0$  задається розподілом Бозе. Значення енергії оптичної гілки  $\hbar\omega_0$  брались з роботи [7] з порівняння отриманих там коефіцієнтів провідності з експериментом, що дало можливість визначити  $\hbar\omega_0/|a| \sim 0.6$  ( $a = \frac{1}{\sqrt{6}} [\Phi_{11}(\mathbf{k}=0) - \Phi_{12}(\mathbf{k}=0)]$ ).

З виразів (2.22) видно, що протонні корелятори визначають збудження з енергією тунелювання, перенормованою наявністю внутрішніх далекодіючих полів, а також впливом коливної підсистеми киснів O(2).

Перейдемо тепер до розгляду частини  $\sigma_R$ . При обчисленні протонної частини кореляційної функції  $\langle \tilde{J}_R(z) \tilde{J}_R \rangle$  означимо фур'є-образи операторів  $\tilde{X}_{mf}^{s0}$ ,  $\tilde{X}_{mf}^{0s}$  на підгратці  $(f, i)$ , де  $i = \{+, -\}$  відповідає парному або непарному індексу  $m_3$  в  $m$ -й коміріці:

$$\tilde{X}_{mf}^{s0} = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{X}_{kf}^{s0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m}, \quad (2.25)$$

і використаємо різночасове розщеплення, при якому

$$\langle \tilde{X}_{k,f}^{s0}(z) \tilde{X}_{k',f}^{0s'}(z) \tilde{X}_{k_1,f}^{s'0} \tilde{X}_{k_1',f'}^{0s} \rangle \rightarrow \delta_{k,k_1} \delta_{k',k_1} \langle \tilde{X}_{k,f}^{s0}(z) \tilde{X}_{k,f'}^{0s} \rangle \langle \tilde{X}_{k',f}^{0s'}(z) \tilde{X}_{k',f}^{s'0} \rangle. \quad (2.26)$$

Крім того, виявляється, що при обчисленні фононних кореляційних функцій суттєві внески дають лише корелятори

$$\langle X_{ff'}^{ss'}(mm') |_{t=z} X_{f',f}^{s's}(m_1, m_1') \rangle \quad (2.27)$$

при  $m = m_1'$  і  $m' = m_1$ :

$$\begin{aligned} & \langle X_{ff'}^{ss}(mm') |_{z} X_{f',f}^{ss}(m'm) \rangle - \langle X_{ff'}^{ss}(mm') \rangle \langle X_{f',f}^{ss}(m'm) \rangle = \\ & P_{ff'}^s e^{-(z+\frac{1}{2}i\hbar\beta)^2/4\tau_s^2}, \\ & \langle X_{ff'}^{s's'}(mm') |_{z} X_{f',f}^{s's}(m'm) \rangle - \langle X_{ff'}^{s's'}(mm') \rangle \langle X_{f',f}^{s's}(m'm) \rangle = \\ & P_{ff'}^{s's'} e^{-(z+\frac{1}{2}i\hbar\beta)^2/4\tau_{ab}^2}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

де  $m = m'$  або  $m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f'} = m'$ . Тут

$$\begin{aligned} P_{ff'}^s &= P^s = e^{-5\beta E_s/12}, & P_{ff'}^{s's'} &= P^{ab} = e^{-\beta E_{ab}/6}, \\ \tau_s^2 &= \frac{3}{20} \beta \hbar^2 / E_s, & \tau_{ab}^2 &= \frac{3}{8} \beta \hbar^2 / E_{ab}, \\ E_s &= \frac{(\hbar \nabla v_s)^2}{M(\hbar \omega_0)^2}, & E_{ab} &= \frac{\hbar^2 ((\nabla v_a)^2 + (\nabla v_b)^2 + \nabla v_a \nabla v_b / 2)}{M(\hbar \omega_0)^2}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

енергії, необхідні для дисоціації полярона при активованому фононами реорієнтаційному перескокові протона між станами  $|\tilde{s}\rangle_f \rightarrow |\tilde{s}\rangle_{f'}$  ( $s = a, b$ ) або при перескокові змішаного типу  $|\tilde{a}\rangle_f \rightarrow |\tilde{b}\rangle_{f'}$ ,  $|\tilde{b}\rangle_f \rightarrow |\tilde{a}\rangle_{f'}$ . Слід відзначити, що для середніх часів перескоків виконується співвідношення  $\tau_{ab} > \tau_{ab}'$ , звідки випливає, що швидкість протонних перескоків на зв'язках є меншою за швидкість реорієнтацій. Цей факт також підтверджує дані експериментальних вимірювань в [1] та розрахунків методом молекулярної динаміки [12]. Всі інші корелятори (2.27) (при  $m \neq m_1'$ ,  $m_1 \neq m'$ ) експоненційно затухають з температурою за рахунок процесів розсіяння на фононах. Наприклад, корелятор при  $s = s'$ ,  $m = m'$ ,  $m_1 = m_1'$ ,  $m = m_1 - \mathbf{a}_f$  має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} & \langle X_{ff'}^{ss}(mm) |_{z} X_{f',f}^{ss}(m + \mathbf{a}_f, m + \mathbf{a}_f) \rangle - \langle X_{ff'}^{ss}(mm') \rangle \times \\ & \langle X_{f',f}^{ss}(m + \mathbf{a}_f, m + \mathbf{a}_f) \rangle = P_2^s e^{-(z+\frac{1}{2}i\hbar\beta)^2/4\tau_{2s}^2}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

де  $\tau_{2s}^2 = \frac{1}{2} \beta \hbar^2 / E_s$ , а фононний множник

$$P_2^s = \exp\left(-\frac{E_s}{\beta(\hbar\omega_0)^2} \left(\frac{10}{3} \text{ch}\beta\hbar\omega_0/2 - 1\right)\right)$$

зменшується при підвищенні температури в порівнянні з (2.29), зокрема,  $P_2^s < 0.1$  при  $\Theta > \frac{3}{7} \frac{(\hbar\omega_0)^2}{E_s}$ , що має місце при температурах  $\tau > \tau_0 \sim 0.1$  ( $\tau = kT/|a|$ ).

Таким чином, збираючи всі суттєві доданки, в результаті отримуємо наступний вираз для реорієнтаційної частини провідності (тут всі протонні корелятори визначені на підгратках з  $i = +$ ):

$$\begin{aligned} \sigma_R^r &= \frac{e^2}{\hbar^2} \frac{\sqrt{\pi}}{v_c} \frac{\Omega_R}{2N^2} \sum_{f \neq f'} (\mathbf{R}_{ff'}^r)^2 \times \\ & \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\varepsilon)t} \int_0^\beta d\lambda \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} \left\{ \sum_s P^s e^{-(z+\frac{1}{2}i\hbar\beta)^2/4\tau_s^2} \right. \\ & \left[ \langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{s0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{0s} \rangle \cdot \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f'}^{0s}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f'}^{s0} \rangle + \right. \\ & \left. \langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f'}^{s0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f'}^{0s} \rangle \cdot \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f}^{0s}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f}^{s0} \rangle \right] + \\ & \sum_{s \neq s'} P^{s's'} e^{-(z+\frac{1}{2}i\hbar\beta)^2/4\tau_{ab}^2} \left[ \langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{s0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{0s} \rangle \cdot \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f'}^{0s'}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f'}^{s'0} \rangle + \right. \\ & \left. \langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f'}^{s'0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f'}^{0s'} \rangle \cdot \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f}^{0s}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k}_1,f}^{s'0} \rangle \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Для обчислення  $\sigma_R$  за формулою (2.31) необхідно знайти кореляційні функції типу  $\langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{s0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{0s} \rangle$ , що буде детально розглянуто в наступному пункті 3.

При аналізі змішаної частини провідності  $\sigma_{TR}$  виявляється, що нею можна знехтувати, оскільки всі її доданки дають аналогічно до (2.30) внески, що є малими в порівнянні з (2.23) та (2.31). Тому надалі достатньо обчислити суму  $\sigma_R + \sigma_T$ , щоб отримати протонну провідність в площині (001).

### 3. Енергетичний спектр одночастинкових збуджень протонної підсистеми

Розглянемо детальніше обчислення кореляційних функцій  $\langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{s0}(z) \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{0s} \rangle$ . Відомо, що їх можна представити через уявні частини

фур'є-образів функцій Гріна:

$$\langle \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{s_0} | \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{0s} \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega z} \frac{\Im m \langle \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{0s} | \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega}}{e^{\beta\hbar\omega} + 1}. \quad (3.1)$$

Таким чином, задача зводиться до знаходження функцій Гріна  $\langle \langle \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{0s} | \tilde{X}_{\mathbf{k},f}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega}$ . Запишемо рівняння руху для функцій Гріна, побудованих на операторах  $\tilde{X}_{mf}^{0s}$ , що визначені на прямій ґратці:

$$\hbar\omega \langle \langle \tilde{X}_{mf}^{0s} | \tilde{X}_{mf'}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega} = \langle [\tilde{X}_{mf}^{0s}, \tilde{X}_{mf'}^{s_0}] \rangle + \langle \langle [\tilde{X}_{mf}^{0s}, \tilde{H}'_{MF}] | \tilde{X}_{mf'}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega}, \quad (3.2)$$

звідки отримуємо наступну систему рівнянь для  $G_{ff'}^{ss'}(mm') = \langle \langle \tilde{X}_{mf}^{0s} | \tilde{X}_{mf'}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega}$ :

$$\begin{aligned} (\hbar\omega - \Omega_0 + \mu - \gamma_{fa}(m))G_{ff'}^{aa}(mm') &= \langle \tilde{X}_{mf}^{00} + \tilde{X}_{mf}^{aa} \rangle \{ \delta_{ff'}(m - m') + \\ &\frac{\Omega_R}{2} \sum_{f_1 \neq f} \sum_{s_1} \left[ (-1)^{1+\delta_{s_1,a}} \langle X_{ff_1}^{as_1}(mm) \rangle G_{f_1f'}^{s_1a}(mm') + \right. \\ &\left. \langle X_{ff_1}^{as_1}(m, m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1}) \rangle G_{f_1f'}^{s_1a}(m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1}, m') \right], \quad (3.3) \\ (\hbar\omega + \Omega_0 - \mu - \gamma_{fb}(m))G_{ff'}^{ba}(mm') &= \langle \tilde{X}_{mf}^{00} + \tilde{X}_{mf}^{bb} \rangle \times \\ &\frac{\Omega_R}{2} \sum_{f_1 \neq f} \sum_{s_1} \left[ (-1)^{1+\delta_{s_1,b}} \langle X_{ff_1}^{bs_1}(mm) \rangle G_{f_1f'}^{s_1a}(mm') + \right. \\ &\left. \langle X_{ff_1}^{bs_1}(m, m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1}) \rangle G_{f_1f'}^{s_1a}(m + \mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1}, m') \right] \end{aligned}$$

Аналогічно одержується друга частина рівнянь для функцій Гріна на  $G_{ff'}^{bb}(mm')$  та  $G_{ff'}^{ab}(mm')$ . При замиканні ланцюжка рівнянь (3.2) використано розчеплення функцій Гріна, побудованих на трьох операторах Хаббарда, що виникають в правій частині рівнянь руху

$$\tilde{X}_{mf}^{ss_1} \tilde{X}_{m'f'}^{0s'} \rightarrow \langle \tilde{X}_{mf}^{ss_1} \rangle \tilde{X}_{m'f'}^{0s'}$$

що відповідає наближенню типу Хаббард-I.

Запишемо систему рівнянь (3.3) в  $\mathbf{k}$ -просторі для фур'є-образів функцій Гріна  $G_{ff'}^{ss'}(ii'|\mathbf{k}) = \langle \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{0s} | \tilde{X}_{\mathbf{k}f'}^{s_0} \rangle \rangle_{\omega}$ :

$$\begin{aligned} (\hbar\omega - \Omega_0 + \mu - \gamma_{fa}^i)G_{ff'}^{aa}(ii'|\mathbf{k}) &= (1 - \langle \tilde{X}_{fi}^{bb} \rangle) \{ \delta_{ff'}(i - i') + \\ &\frac{\Omega_R}{2} \sum_{f_1 \neq f} \sum_{s_1} \langle X_{ff_1}^{as_1} \rangle \left[ (-1)^{1+\delta_{s_1,a}} G_{f_1f'}^{s_1a}(ii'|\mathbf{k}) + \right. \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1})} G_{f_1f'}^{s_1a}(i_1i'|\mathbf{k}) \Big] \Big\}, \\ (\hbar\omega + \Omega_0 + \mu - \gamma_{fb}^i)G_{ff'}^{ba}(ii'|\mathbf{k}) &= (1 - \langle \tilde{X}_{fi}^{aa} \rangle) \times \\ \frac{\Omega_R}{2} \sum_{f_1 \neq f} \sum_{s_1} \langle X_{ff_1}^{bs_1} \rangle &\left[ (-1)^{1+\delta_{s_1,b}} G_{f_1f'}^{s_1a}(ii'|\mathbf{k}) + \right. \\ e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}_f - \mathbf{a}_{f_1})} G_{f_1f'}^{s_1a}(i_1i'|\mathbf{k}) &\Big] \Big\}, \end{aligned}$$

де індекс  $i_1' = \begin{cases} i, & f \text{ або } f' \neq 3, \\ \bar{i}, & f \text{ або } f' = 3, \end{cases}$  а  $(\bar{i} = +)$  при  $(i = -)$  і навпаки.

Таким чином, в цілому отримано замкнену систему рівнянь для визначення 24 невідомих функцій Гріна. Слід зазначити, що додаткову задачу становить обчислення середніх від операторів Хаббарда  $\langle \tilde{X}_{mf}^{ss} \rangle$ , які фігурують в (3.4). Крім того, ці середні потрібні нам також і для обчислення частини  $\sigma_T$  за формулою (2.23).

Відповідно до (3.1) середні можна представити як

$$\langle \tilde{X}_{fi}^{ss} \rangle = \langle \tilde{X}_{mf}^{ss} \rangle = \frac{2}{N} \sum_m \langle \tilde{X}_{mf}^{s_0} \tilde{X}_{mf}^{0s} \rangle = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{s_0} \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{0s} \rangle, \quad (3.5)$$

де сума береться по  $m$  з парними або непарними індексами  $m_3$ , причому  $\langle \tilde{X}_{1+}^{ss} \rangle = \langle \tilde{X}_{2-}^{ss} \rangle$ ,  $\langle \tilde{X}_{2+}^{ss} \rangle = \langle \tilde{X}_{1-}^{ss} \rangle$ ,  $\langle \tilde{X}_{3+}^{ss} \rangle = \langle \tilde{X}_{3-}^{ss} \rangle$ .

Крім того, середні  $\langle \tilde{X}_{mf}^{ss} \rangle$  повинні задовольняти рівняння на хімічний потенціал:

$$\frac{1}{N} \sum_{mf} \bar{n}_{mf} = \frac{1}{N} \sum_{mfs} \langle \tilde{X}_{mf}^{ss} \rangle = \bar{n}. \quad (3.6)$$

В цілому задача зводиться до самоузгодженого розв'язування системи (3.5), (3.6), причому корелятори  $\langle \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{s_0} \tilde{X}_{\mathbf{k}f}^{0s} \rangle$  виражаються через функції Гріна (3.4). Відомо, що полюси функцій Гріна  $G_{ff'}^{ss'}(ii'|\mathbf{k})$  визначають спектр одночастинкових збуджень. На рис. 1 представлено залежності зонного спектру однопротонних (поляронних) збуджень  $\varepsilon_{fi}^s(\mathbf{k})$  (в нашому випадку маємо 12 зон) від температури. Кожен з енергетичних рівнів  $\varepsilon_{fi}^s(\mathbf{k})$ , що утворює зону, відповідає суперпозиції станів  $|\bar{s}\rangle_{fi}^{\mathbf{k}}$ . В випадку  $\Omega_R = 0$  в суперіонній фазі, в якій заселеності зв'язків для парного та непарного  $m_3$  та для довільного  $f$  всі однакові, маємо лише два шестикратно вироджених рівня, які розщеплюються і утворюють дві зони при  $\Omega_R \neq 0$ . У впорядкованій фазі IV ( $\bar{n}_{1i} = \bar{n}_{2i} = 0$ ,  $\bar{n}_{3i} = 1$  в стані насичення)  $\varepsilon_{1i}^s = \varepsilon_{2i}^s \neq \varepsilon_{3i}^s$ , тобто існує 2 двократно вироджених рівні  $\varepsilon_3^s$  та 2

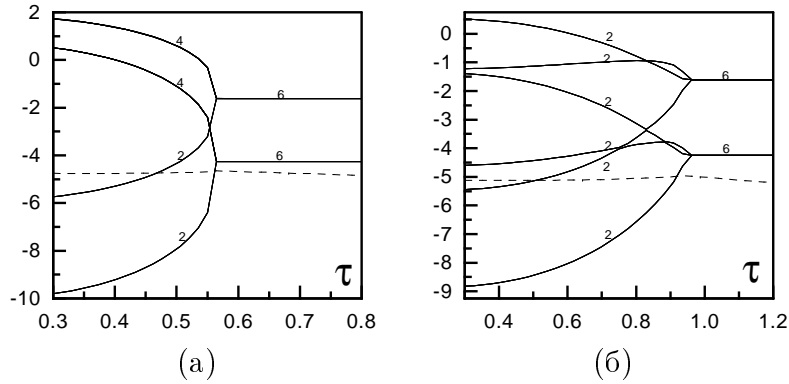


Figure 1. Зміна зонного спектру  $\varepsilon_{fi}^s/|a|$  з температурою при (а)  $\tilde{b} = 1$  і (б)  $\tilde{b} = 3$  ( $\tilde{b} = b/|a|$ ,  $b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_{11}(\mathbf{k}_3) - \Phi_{12}(\mathbf{k}_3)]$ ,  $\mathbf{k}_3 = \frac{1}{2}\mathbf{b}_3$ ,  $\mathbf{b}_3$  – вектор трансляції оберненої ґратки) для випадку  $\tilde{\Omega}_0 = \Omega_0/|a| = 0.1$ ,  $\tilde{\Omega}_R = \Omega_R/|a| = 0.6$ ,  $\tilde{\hbar\omega}_0 = \hbar\omega_0/|a| = 0.67$ ,  $E'_0 = E_0/|a| = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = \Delta_{\Omega_0}/|a| = 0.2$ , де  $\Delta_{\Omega_0} = \frac{(\hbar\nabla\Omega_0)^2}{M(\hbar\omega_0)^2}$ ,  $E_0 = \frac{(\hbar\nabla V)^2}{M(\hbar\omega_0)^2}$ . Індеси 2, 4, 6 відповідають кількості близьких зон.

чотирикратно вироджених рівні  $\varepsilon_1^s = \varepsilon_2^s$ , з яких утворюються зони при  $\Omega_R \neq 0$  (рис. 1а). Для впорядкованої фази III ( $\bar{n}_{1+} = \bar{n}_{2-} = 1$ ,  $\bar{n}_{1-} = \bar{n}_{2+} = 0$  або  $\bar{n}_{1+} = \bar{n}_{2-} = 0$ ,  $\bar{n}_{1-} = \bar{n}_{2+} = 1$  і  $\bar{n}_{3i} = 0$  в стані насичення) існує 6 двократно вироджених рівнів  $\varepsilon_{1+}^s = \varepsilon_{2-}^s$ ,  $\varepsilon_{2+}^s = \varepsilon_{1-}^s$  та  $\varepsilon_{3+}^s = \varepsilon_{3-}^s$  (рис. 1б). Слід відзначити, що в даному випадку ми маємо справу з поляронними зонами. Це означає, що ширина кожної зони є перенормована поляронним множником і є порядку  $\delta_\varepsilon \sim \Omega_R \langle X_{ff'}^{ss'} \rangle = \Omega_R e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{|\Delta\tau^{ss'}(\mathbf{k}j)|^2}{(\hbar\omega_0)^2} \text{cth}\beta\hbar\omega_0/2}$ , за рахунок чого зони є дуже вузькими, оскільки поляронний фактор звуження зон  $\langle X_{ff'}^{ss'} \rangle < 0.1$  при  $\tau > \tau_0 \sim 0.1$ , що впливає

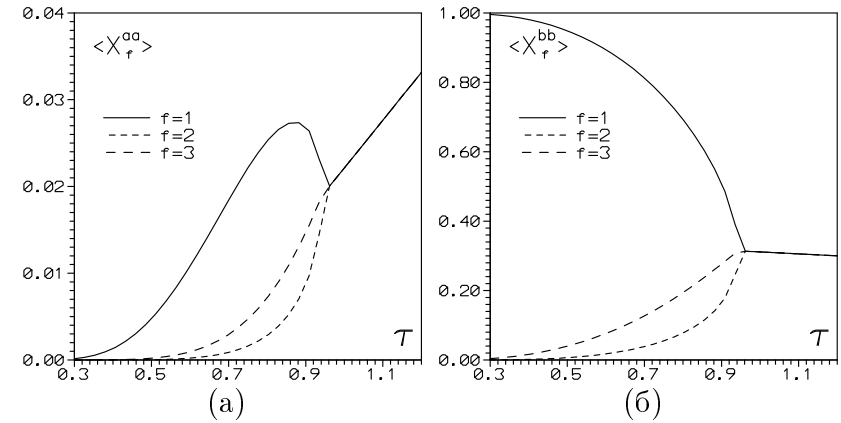


Figure 2. Зміна заселеностей станів системи  $\tilde{X}_{ff'}^{ss}$  ( $s = a, b$ ) з температурою при  $\tilde{b} = 3$ .

з оцінки показника експоненти в  $\langle X_{ff'}^{ss'} \rangle$ . Це є відомий факт в теорії поляронів [10], що зумовлений зменшенням інтегралу перекриття хвильових функцій за рахунок різниці фаз коливань двох осциляційних хвильових функцій сусідніх киснів. Міжзонна ж відстань  $\Delta\varepsilon \sim 2/3(E_b - E_a) + \delta_f^b - \delta_f^a$  є порядку величини поляронної енергії дисоціації, тобто  $\Delta\varepsilon/|a| \sim 1$ , що означає, що для поляронного зонного спектру є характерним співвідношення  $\delta_\varepsilon \ll \Delta\varepsilon$ .

При суперіонному фазовому переході міжзонна відстань різко зменшується, причому хімічний потенціал входить в нижню зону, що пов'язано із зростанням кількості вакантних позицій для протонів в суперіонній фазі. Цей факт зрозумілий з рис. 2, 3 на яких приведено

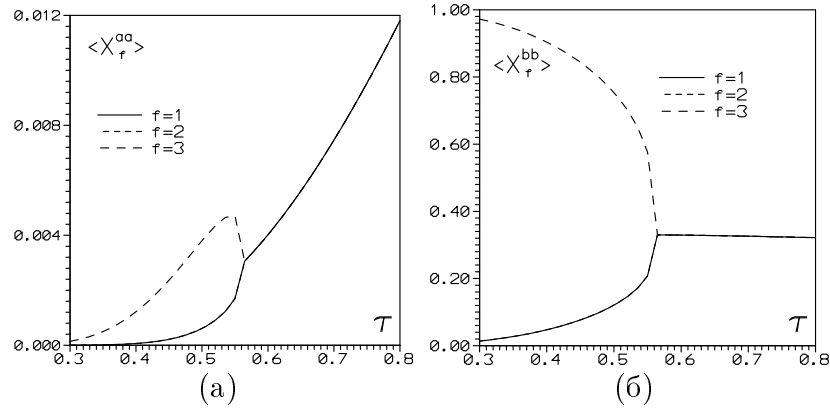


Figure 3. Зміна заселеностей станів системи  $\tilde{X}_f^{ss}$  з температурою при  $\tilde{b} = 1$ .

температурні залежності середніх заселеностей станів. При  $\tau > \tau_{cr}$  три нижні зони є незаповнені, що свідчить про існування провідного стану в системі і як ми побачимо далі, веде до підвищення провідності.

#### 4. Аналіз температурних та частотних залежностей протонної провідності

Температурні залежності протонної провідності, обчислені за виразами (2.23), (2.31), приведені на рис. 4–6 при різних співвідношеннях між  $\Omega_0$  і  $\Omega_R$ , а також для різних значень поляронних енергій  $E_0^{ab}$ ,  $E_s^{ab}$  та  $E_s$  ( $s=a,b$ ).

При цьому видно, що залежність  $\sigma(T)$  в випадку  $\Omega_0 < \Omega_R$ ,  $\Delta_{\Omega_0} < E_0$  (див. рис. 4) суттєво відрізняється від тих, що отримуються в режимах  $\Omega_0 > \Omega_R$  (рис. 5) або  $\Delta_{\Omega_0} \sim E_0$  (рис. 6). Зокрема, в першому випадку провідність має характерний злам (в випадку фазового переходу другого роду, рис. 4б) або стрибок (перший рід переходу, рис. 4а) при  $\tau = \tau_{cr}$ , які подібні до того, що спостерігається на експерименті. Для решти випадків  $\sigma$  є монотонною функцією  $\tau$ , причому її максимум пов'язаний з поляронним ефектом і досягається при максимальній делокалізації протонів. При дальшому підвищенні температури  $\sigma$  спадає внаслідок багатогофонних про-

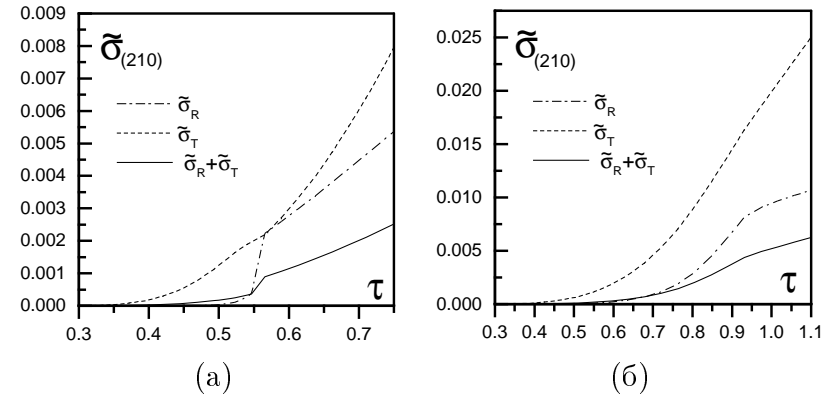


Figure 4. Температурні залежності протонної провідності  $\tilde{\sigma} = \sigma/c_1$ , де  $c_1 = e^2 a_0^2 \sqrt{\pi} / \hbar v_c$  для (а)  $\tilde{b} = 1$  і (б)  $\tilde{b} = 3$  при  $\tilde{\Omega}_0 = 0.1$ ,  $\tilde{\Omega}_R = 0.6$ ,  $E'_0 = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = 0.2$ .

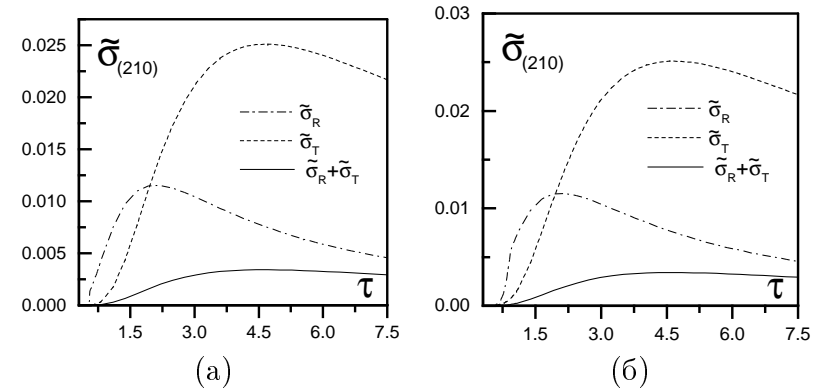


Figure 5. Температурні залежності протонної провідності  $\tilde{\sigma} = \sigma/c_1$  для (а)  $\tilde{b} = 1$  і (б)  $\tilde{b} = 3$  при  $\tilde{\Omega}_0 = 0.6$ ,  $\tilde{\Omega}_R = 0.1$ ,  $E'_0 = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = 0.2$ .



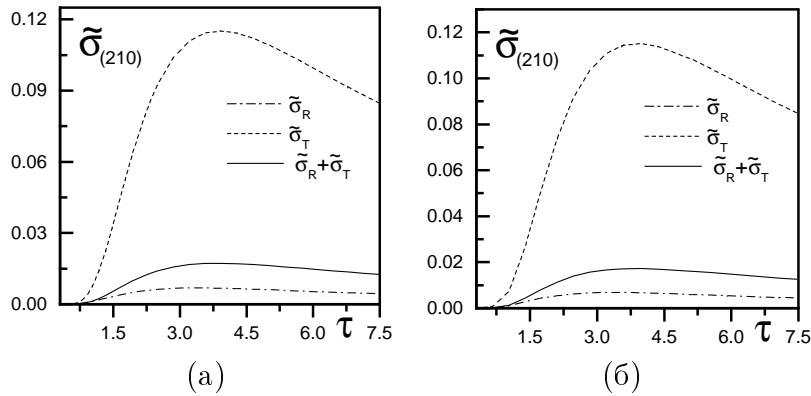


Figure 6. Температурні залежності протонної провідності  $\tilde{\sigma} = \sigma/c_1$  для (а)  $\tilde{b} = 1$  і (б)  $\tilde{b} = 3$  при  $\tilde{\Omega}_0 = 0.1$ ,  $\tilde{\Omega}_R = 0.6$ ,  $E'_0 = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = 1.2$ .

цесів розсіяння. Таким чином, можна зробити висновок про те, що, по-перше, в суперіонних провідниках з водневими зв'язками дійсно реалізується режим  $\Omega_0 < \Omega_R$  (практично безбар'єрне тунелювання помічено також на експерименті в [1,11], а співвідношення між цими двома інтегралами переносу впливає з розрахунків в [12] методом молекулярної динаміки), і по-друге, що характерна температурна залежність  $\sigma$  зі зломом або стрибком в точці фазового переходу в системах з водневими зв'язками забезпечується саме за рахунок реорієнтаційного переносу протонів між зв'язками. Тим самим твердження про реорієнтації іонних груп разом з протонами як необхідну складову механізму протонного транспорту, що було наведено раніше в [1,13,14], дістає реальне теоретичне обґрунтування.

Для частотних залежностей  $\sigma(\omega)$  при різних температурах і співвідношеннях між інтегралами переносу та поляронними енергіями, приведених на рис. 7, 8 характерним є існування як правило двох максимумів провідності. Перший з них при нижчих частотах відповідає активованим фонами процесам тунелювання ( $\sigma_T$ ), і він спостерігається в даному випадку в околі частоти  $\omega_T = \Omega_{f,1}$ , що відповідає енергії тунелювання, екранованій як внутрішніми далекодіючими полями, так і взаємодією зі зміщеннями киснів, тоді як другий походить від реорієнтаційних рухів груп НХО<sub>4</sub> ( $\sigma_R$ ) в області частоти  $\omega_R = \beta\hbar^2/4\tau_b^2$ , що пов'язана з середнім часом реорієнтаційного переносу протонів. При підвищенні температури обидва макси-

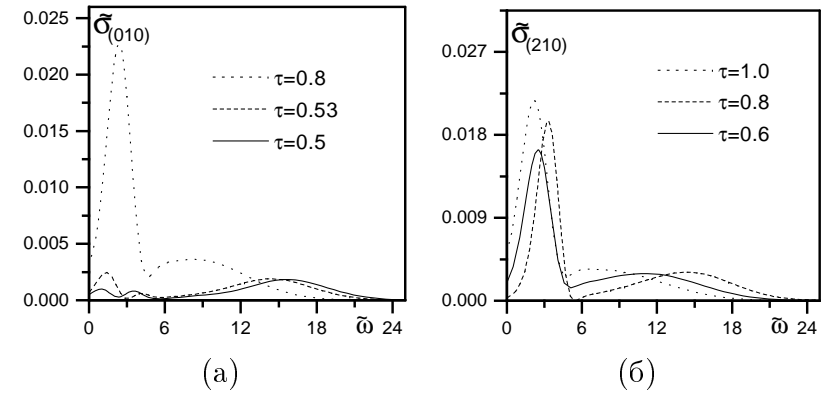


Figure 7. Динамічні залежності протонної провідності  $\sigma(\tilde{\omega})$ , де  $\tilde{\omega} = \hbar\omega/|a|$  при різних температурах  $\tau$  для (а)  $\tilde{b} = 1$  і (б)  $\tilde{b} = 3$  при  $\tilde{\Omega}_0 = 0.1$ ,  $\tilde{\Omega}_R = 0.6$ ,  $E'_0 = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = 0.2$ .

муми зсуваються в область нижчих частот. Така частотна залежність при двостадійному процесі іонного транспорту подібна до тої, що отримана шляхом комп'ютерних симуляцій методом молекулярної динаміки в [15]. Цікава додаткова особливість виникає за рахунок протонних впорядкувань в низькотемпературних фазах (див. рис. 7а, 8а), коли далекодіючі поля розщеплюють низькочастотний пік на два максимуми, причому вони зливаються в один вище  $\tau = \tau_{cr}$ .

## 5. Висновки

В даній роботі запропонована раніше модель протонного транспорту узагальнена з врахуванням двомінімального потенціалу для протонів на водневих зв'язках. При цьому процес переносу протонів описаний в рамках двостадійного механізму Гроттхуса, що включає як квантове тунелювання на водневому зв'язку, так і динамічне утворення і руйнування зв'язків в результаті реорієнтацій груп ХО<sub>4</sub>. Для розрахунку кінетичних коефіцієнтів знайдено спектр одночастинкових збуджень протонної підсистеми. Температурні залежності провідності обчислено при різних співвідношеннях між інтегралами переносу (випадки  $\Omega_0 > \Omega_R$  та  $\Omega_0 < \Omega_R$ ), проаналізовано вклад в провідність ротаційної частини, частини, що описує тунелювання

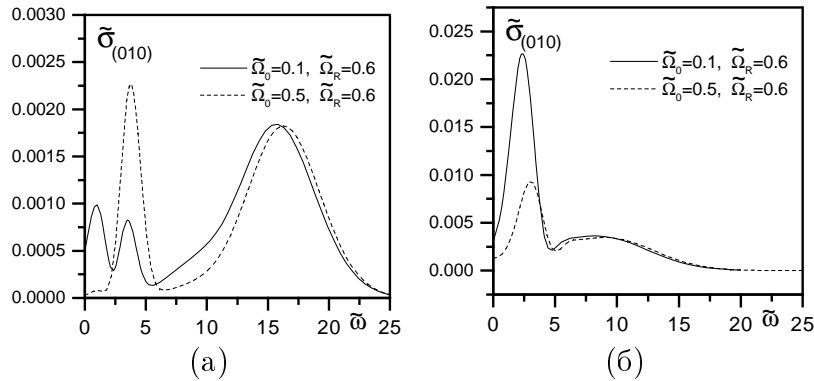


Figure 8. Динамічні залежності протонної провідності  $\sigma(\tilde{\omega})$  при  $\tilde{b} = 1$ ,  $E'_0 = 4.2$  і  $\Delta'_{\Omega_0} = 0.2$  та різних значеннях інтегралів переносу для (а)  $\tau = 0.5$  і (б)  $\tau = 0.8$ .

та змішаної частини, що відповідає механізму Гроттхуса. Показано, що протонна провідність має різний вигляд в режимах  $\Omega_0 < \Omega_R$  та  $\Omega_0 > \Omega_R$ . Саме перший з них приводить до характерних температурних залежностей протонної провідності, які спостерігаються на експерименті. Для частотних залежностей  $\sigma(\omega)$  характерним є існування як правило двох максимумів, один з яких відповідає процесам тунелювання протонів на водневих зв'язках, а другий—реорієнтаційним рухам груп  $\text{HXO}_4$ .

Дана робота була частково профінансована в рамках проекту ДФФД Міннауки 2.4/174.

## References

1. Belushkin A.V., Carlile C.J. and Shuvalov L.A. A quasielastic neutron scattering study of protonic transport in hydrogen-bonded alkali metal hydrogen sulphates and selenates // *Ferroelectrics*-1995.-**167**.-P. 21–31.
2. Lechner R.E. Neutron investigations of superprotonic conductors // *Ferroelectrics*-1995.-**167**.-P. 83–98.
3. Yamada Y. Proton dynamics in hydrogen-bonded systems studied by neutron incoherent scattering // *Ferroelectrics*-1995.-**170**.-P. 23–35.

4. Stasyuk I.V., Pavlenko N. and Hilczer B. Proton ordering model of superionic phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystal // *Phase Transitions*.-1997.- **62**, P. 135–156.
5. Stasyuk I.V., Pavlenko N. and Hilczer B. Microscopic model of sequence of superionic-ferroelastic phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystal // *J. Korean. Phys. Soc.*-1998.-**32**, P. S24–S27.
6. Stasyuk I.V. and Pavlenko N. The effect of ionic group rotations on proton orderings in  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  super-ionic crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*.-1998.-**10**, P. 7079–7090.
7. Pavlenko N. Protonic Conductivity at the Superionic Phase Transitions // Preprint Institute for Condensed Matter Physics, 1998, ICMP-98-26E, 14 P.
8. Scheiner S. "Extraction of the Principles of Proton Transfer by ab Initio Methods" // in *Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*, Ed. T. Bountis.-Plenum Press.-1992.
9. Maćkowiak M. NQR study of high-pressure deformation of the H-bond potential // *J. Mol. Struct.*-1989.-**192**.-P. 189–198.
10. Поляроны / Сборник под ред. Ю.А.Фирсова.-М.: Наука, 1975.-424 с.
11. Pietraszko A., Hilczer B., Pawlowski A. Structural aspects of fast proton transport in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  single crystals // *Solid State Ionics*, в друці.
12. Münch W., Kreuer K.D., Traub U., Maier J. A molecular dynamics study of the high proton conducting phase of  $\text{CsHSO}_4$  // *Solid State Ionics*.-1995.-**77**.-P. 10–14.
13. Б.В.Меринов, А.И.Баранов, Л.А.Шувалов. Кристаллическая структура и механизм протонной проводимости суперинной фазы  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  // *Кристаллография*.-1990. **35**, вып. 2, P. 355–360.
14. Меринов Б.В., Антипин М.Ю., Баранов А.И., Трегубченко А.М., Шувалов Л.А., Стручков Ю.Т. Атомная структура суперинной фазы кристаллов  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  // *Кристаллография*.-1991.-**36**.-вып. 4.-P. 872–875.
15. F. Shimojo, K.Hoshino and H.Okazaki First-principles molecular-dynamics simulation of proton diffusion in Sc-doped  $\text{SrTiO}_3$  // *J. Phys. Soc. Japan*.-1997.-**66**, No 1.- P. 8–10.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк  
Наталя Іванівна Павленко

МІКРОСКОПІЧНИЙ ОПИС ПРОТОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В СУПЕРІОННИХ  
КРИСТАЛАХ

Роботу отримано 13 листопада 1998 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені