

## Псевдоспиновая модель надбарьерных состояний в трехкомпонентном многоподрешеточном кристалле

В.Л. Коварский, А.Ю. Кузнецов

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины*  
*ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина*  
E-mail: kvl29@mail.ru  
kay@kiit.net

Статья поступила в редакцию 18 октября 2007 г.

Рассмотрена модель структурно разупорядоченного кристалла с тремя эквивалентными состояниями на узле. Построен эффективный псевдоспиновый гамильтониан модели, учитывающий состояния надбарьерного движения. Получено выражение для неравновесной свободной энергии в случаях одно- и четырехподрешеточного упорядочения. Изучено состояние метастабильного беспорядка для одноподрешеточной структуры и равновесный фазовый переход для четырехподрешеточной модели. Результаты применены к интерпретации мессбауэровских исследований ян-теллеровского кристалла  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . Дано теоретическое объяснение перехода статика–динамика, наблюдаемого в разупорядоченной фазе этого кристалла при приближении к точке структурного фазового перехода.

Розглянуто модель структурно розупорядкованого кристалла із трьома еквівалентними станами на вузлі. Побудовано ефективний псевдоспіновий гамільтоніан моделі, який враховує стани надбар'єрного руху. Отримано вираження для нерівноважної вільної енергії у випадках одне- і чотирьохпідграткового впорядкування. Вивчено стан метастабільного не порядку для однопідграткової структури й рівноважний фазовий перехід для чотирьохпідграткової моделі. Результати застосовано до інтерпретації мессбауєрівських досліджень ян-теллерівського кристалла  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . Дано теоретичне пояснення переходу статика–динаміка, що спостерігається в розупорядкованій фазі цього кристалла при наближенні до точки структурного фазового переходу.

PACS: 64.60.Cn Переходы порядок–беспорядок;  
64.70.kj Стекла;

61.43.Bn Структурное моделирование: модели последовательного добавления, компьютерное моделирование.

Ключевые слова: псевдоспиновая модель, структурный беспорядок, метастабильный беспорядок, ян-теллеровский кристалл, надбарьерные состояния.

В работах [1–3] была развита модифицированная модель Изинга, в рамках которой оказалось возможным объяснить некоторые особенности структурно разупорядоченных кристаллов. В этой модели учитывается наличие энергетического барьера между двумя состояниями модели Изинга, а состояние надбарьерного движения между минимумами рассматривается как третья компонента псевдоспина. Такой подход позволяет описать статистику надбарьерных состояний и такие эффекты, как замедление кинетики и образование метастабильного стеклообразного состояния замороженного беспорядка. В предлагаемой работе псевдоспиновая модель с барьерами обобщается на

случай трехкомпонентных и многоподрешеточных систем. Рассматривается модель кристалла, содержащего комплексы, которые способны находиться в одном из трех эквивалентных состояний. Такая ситуация реализуется в различных системах, в частности в ян-теллеровских кристаллах в случае  $E-e$ -задачи. Показано, что и в этом случае можно достаточно обоснованно ввести псевдоспиновую модель, в данном случае — четырехкомпонентную. Приводится выражение для свободной энергии модели и температурные зависимости параметров порядка. Показана возможность существования метастабильного стеклообразного состояния при низких температурах.

Результаты обобщаются на случай четырехподрешеточной структуры, которая имеет место в ян-теллеровском кристалле  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . Предлагается теоретическая интерпретация перехода (не фазового) статика—динамика, который, по нашим предположениям, наблюдался в этом кристалле [4].

### 1. Три минимума. Бесконечный барьер

Рассмотрим кристаллическую решетку, в узлах которой располагаются молекулярные комплексы, способные находиться в одном из трех эквивалентных состояний. Подобная ситуация реализуется, например, в случае ян-теллеровской  $E - e$ -задачи [5]. Основное состояние октаэдрических комплексов, согласно теореме Яна–Теллера, оказывается трехкратно вырожденным, причем различные вырожденные состояния отличаются ориентацией тетрагональных искажений. Эти искажения описываются в двумерном пространстве нормальных координат  $(Q_3, Q_2)$   $E_g$ -моды (см. рис. 1) и могут быть представлены симметрично расположенными единичными векторами

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Q}_x &= \left( -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \mathbf{Q}_y &= \left( -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \mathbf{Q}_z &= (1, 0) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Модельный гамильтониан

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j, \quad (2)$$

где 
$$\hat{\mathbf{Q}}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_x & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}_y & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}_z \end{pmatrix},$$

описывает структурные искажения. Одноузельный статистический оператор выражается через средние значения  $\mathbf{Q}_i \equiv \langle \hat{\mathbf{Q}}_i \rangle$  следующим образом:

$$\hat{p}_i = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (\mathbf{Q}_i \cdot \hat{\mathbf{Q}}_i), \quad (3)$$

и свободная энергия в мультипликативном приближении имеет вид

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{Q}_i \hat{v}_{ij} \mathbf{Q}_j + T \sum_i \sum_{\alpha = \{x, y, z\}} \varphi \left( \frac{1 + 2\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{Q}_\alpha}{3} \right), \quad (4)$$

где

$$\varphi(x) \equiv x \ln x. \quad (5)$$

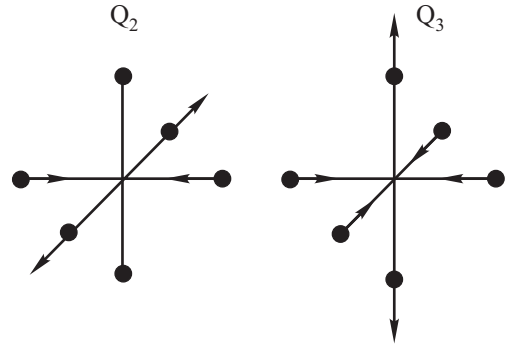


Рис. 1. Базисные искажения двумерной ян-теллеровской моды  $E_g$ .

Эта модель фактически предполагает приближение бесконечно больших энергетических барьеров между вырожденными состояниями, поскольку полностью исключается надбарьерное движение. Соответственно, установление равновесия требует бесконечно больших времен ожидания, поэтому в данной модели невозможно описание кинетических процессов с конечными временами релаксации.

### 2. Три минимума. Конечный барьер

Покажем, что конечные энергетические барьеры в трехминимумной модели можно учесть в рамках модифицированного псевдоспинового представления. Будем исходить из модели классического жесткого ротатора:

$$H = \sum_i \left[ \frac{1}{2} m \omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i) \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\varphi_i) \hat{v}_{ij} \mathbf{Q}(\varphi_j), \quad (6)$$

где  $\hat{v}_{ij}$  — матрица парного взаимодействия комплексов,  $\mathbf{Q}(\varphi)$  — вектор, заданный на единичном круге в плоскости  $(Q_3, Q_2)$ :

$$\mathbf{Q}(\varphi) = (\cos \varphi, \sin \varphi), \quad (7)$$

$U(\varphi_i)$  — одночастичный потенциал на узле  $i$ , он должен иметь три симметрично расположенных минимума, которые описываются векторами (1) (см. рис. 2), и может аппроксимироваться любой подходящей функцией, например

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi), \quad (8)$$

или кусочно-параболической зависимостью

$$U(\varphi) = \frac{9}{\pi^2} U_0 \cdot \begin{cases} \varphi^2, & \varphi \in \left(-\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{3}\right), \\ \left(\varphi - \frac{2\pi}{3}\right)^2, & \varphi \in \left(\frac{\pi}{3}, \pi\right), \\ \left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)^2, & \varphi \in \left(-\pi, -\frac{\pi}{3}\right), \end{cases} \quad (9)$$

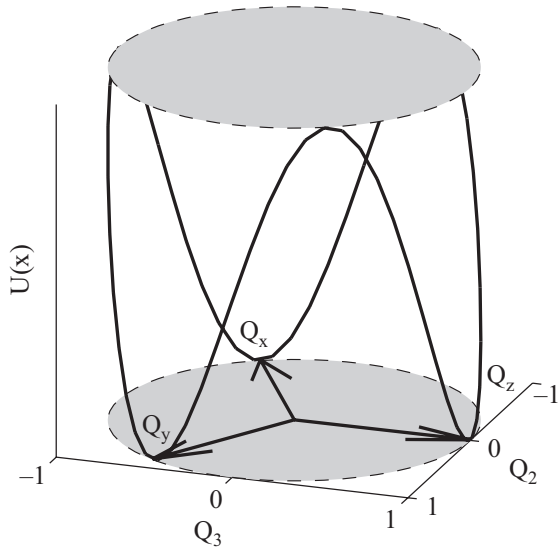


Рис. 2. Модельный потенциал  $U(\varphi)$ .

$\varphi$  — полярный угол в пространстве нормальных координат  $(Q_3, Q_2)$ ,  $\omega = d\varphi / dt$ , а полярный радиус будем считать неизменным:  $\rho = r_0 = \text{const}$ .

Осуществим каноническое преобразование от старых обобщенных координат  $\varphi_i$  и старых обобщенных импульсов  $L_i = m\omega_i^2 r_0^2$  к новым  $\{X_i, P_i\}$ . Рассмотрим одночастичную изолированную систему на  $i$ -м узле с гамильтонианом

$$H_i = \frac{1}{2} m\omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i). \quad (10)$$

В качестве новых обобщенных импульсов  $P_i$  возьмем полную энергию системы (10):

$$P_i \equiv E_i = \frac{1}{2} m\omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i), \quad (11)$$

а в качестве производящей функции  $\Phi(P_i, \varphi_i)$  выберем укороченное действие для системы (10):

$$\Phi(P_i, \varphi_i) \equiv S_{0i} = \int \sqrt{2mr_0^2(E - U(\varphi_i))} d\varphi_i. \quad (12)$$

В результате гамильтониан (10) преобразуется к тривиальному виду

$$H_i = E_i, \quad (13)$$

а новую обобщенную координату  $X_i$  можно определить из уравнений движения:

$$\dot{X}_i = \frac{\partial H_i}{\partial P_i} = \frac{\partial H_i}{\partial E_i} = 1 \Rightarrow X_i = t_i + \text{const}, \quad (14)$$

т.е.  $X_i$  с точностью до константы совпадает со временем движения изолированного комплекса. Этот же результат можно получить и прямым вычислением:

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{\partial \Phi(P_i, \varphi_i)}{\partial P_i} = \frac{\partial S_{0i}}{\partial E_i} \\ &= \int \frac{d\varphi_i}{\sqrt{\frac{2}{mr_0^2}(E_i - U(\varphi_i))}} = \int \frac{d\varphi_i}{\omega(\varphi_i)} = t_i + \text{const}. \end{aligned}$$

Отметим, что переменные «энергия»–«время» использовались ранее другими авторами: при изучении движения электрона в магнитном поле [6] и в теории периодических распределений концентрации [7].

Таким образом, гамильтониан (6) в новых переменных преобразуется к виду

$$H = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{Q}(E_i, t_i) \hat{v}_{ij} \hat{Q}(E_j, t_j), \quad (15)$$

где  $\hat{Q}(E_i, t_i)$  представляют собой матрицы, диагональные компоненты которых выражаются через векторы  $\mathbf{Q}(\varphi) = (\cos \varphi, \sin \varphi)$ :

$$\hat{Q}(E_i, t_i) = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}(\varphi_0(E_i, t_i)) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}(\varphi_x(E_i, t_i)) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}(\varphi_y(E_i, t_i)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{Q}(\varphi_z(E_i, t_i)) \end{pmatrix}, \quad (16)$$

функции  $\varphi_\alpha(E_i, t_i)$  ( $\alpha \in \{0, x, y, z\}$ ) представляют собой решения уравнений движения одноузельной системы (10). Характерный вид этих функций показан на рис. 3.

Предполагая независимость компонент матрицы плотности  $P(\{\alpha_i, E_i\})$  от  $t_i$ , представим свободную энергию системы в виде

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i dt_i] P(\{\alpha_i, E_i\}) [H(\{\alpha_i, E_i, t_i\}) + T \ln P(\{\alpha_i, E_i\})] = \\ &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] P(\{\alpha_i, E_i\}) \left[ \sum_i E_i + T \ln P(\{\alpha_i, E_i\}) \right] - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j), \quad (17) \end{aligned}$$

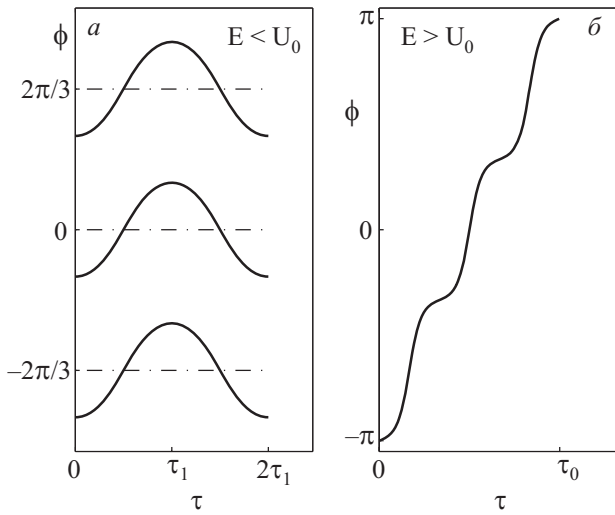


Рис. 3. Зависимость  $\phi(\tau)$ ,  $\tau \equiv t/t_0$ ,  $t_0 = \sqrt{mr_0^2/U_0}$ . Слева показана зависимость  $\phi_{x,y,z}(\tau)(E < U_0)$ , справа —  $\phi_0(\tau)(E > U_0)$ .

где сумма берется по всем возможным конфигурациям  $\{\alpha_i\}$ ,  $\alpha_i \in \{0, x, y, z\}$ ; пределы интегрирования по  $E_i$  выбираются в зависимости от  $\alpha_i$ :

$$E_i \in \begin{cases} (0, U_0), & \alpha_i \in \{x, y, z\}; \\ (U_0, +\infty), & \alpha_i = 0, \end{cases} \quad (18)$$

$T(\alpha_i, E_i)$  — период движения изолированного ротатора (10):

$$T(\alpha_i, E_i) = \int dt_i = \begin{cases} 2 \int_{\phi_{i1}}^{\phi_{i2}} \frac{d\phi_i}{\omega(\phi_i)} \equiv T_1(E_i), & \alpha_i \in \{x, y, z\}; \\ \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_i}{\omega(\phi_i)} \equiv T_0(E_i), & \alpha_i = 0, \end{cases} \quad (19)$$

где  $\phi_{i1}, \phi_{i2}$  — точки поворота, между которыми происходит колебательное движение в случае  $E_i < U_0$  (т.е.  $\alpha_i \in \{x, y, z\}$ );  $p(\{\alpha_i\})$  — вероятность данной конфигурации  $\{\alpha_i\}$ :

$$\int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] P(\{\alpha_i, E_i\}) = p(\{\alpha_i\}); \quad (20)$$

$Q(\alpha_i)$  — компоненты матрицы

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_z \end{pmatrix}. \quad (21)$$

При выводе были использованы свойства симметрии функций  $\phi_\alpha(E_i, t_i)$ , благодаря которым

$$\left. \begin{aligned} \int Q(\phi_0(E_i, t_i)) dt_i &= 0, \\ \int Q(\phi_{\{x,y,z\}}(E_i, t_i)) dt_i &= Q_{\{x,y,z\}}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Будем варьировать функционал (17) на подмножестве функций  $P(\{\alpha_i, E_i\})$ , удовлетворяющих условию (20). В результате найдем частично неравновесную матрицу плотности:

$$P(\{\alpha_i, E_i\}) = Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp\left(-\frac{\sum_i E_i}{T}\right) p(\{\alpha_i\}), \quad (23)$$

$$Z(\{\alpha_i\}) = \prod_i z(\alpha_i), \quad (24)$$

$$z(\alpha) = \int dE T(\alpha, E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right). \quad (25)$$

В последнем равенстве пределы интегрирования и вид функций  $T(\alpha, E)$  определяются значениями  $\alpha$  (см. (18)–(19)):

$$z(\alpha) = \begin{cases} z_1 \equiv \int_0^{U_0} dE T_1(E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right), & \alpha_i \in \{x, y, z\}, \\ z_0 \equiv \int_{U_0}^{+\infty} dE T_0(E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right), & \alpha_i = 0, \end{cases} \quad (26)$$

или в матричном представлении:

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} z_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & z_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & z_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z_1 \end{pmatrix} = z_1 \cdot \hat{I} + (z_0 - z_1) \cdot \hat{\sigma}, \quad (27)$$

где

$$\hat{I} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\hat{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Отметим, что в случае кусочно-параболического потенциала (9) функции  $T(\alpha, E)$  (19) и  $z(\alpha)$  (26) могут быть вычислены в явном виде:

$$T(\alpha, E) = r_0 \sqrt{\frac{m}{U_0}} \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{3} \pi^2, & \alpha \in \{x, y, z\}, \\ \sqrt{2} \pi \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{E}}, & \alpha = 0, \end{cases} \quad (30)$$

$$z(\alpha) = r_0 \sqrt{\frac{m}{U_0}} \times \begin{cases} \left[ \frac{\sqrt{2}}{3} \pi^2 T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_0}{T}\right) \right] \right], & \alpha \in \{x, y, z\}, \\ \left[ \frac{\sqrt{2}}{2} \pi^2 T \left[ \exp\left(-\frac{U_0}{T}\right) - 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{U_0}{T}}\right) \right] \right], & \alpha = 0, \end{cases} \quad (31)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  — интеграл ошибок:

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (32)$$

Подставив частично неравновесную матрицу плотности (23) в выражение для свободной энергии (17), получим

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp\left(-\frac{\sum_i E_i}{T}\right) p(\{\alpha_i\}) \left[ \sum_i E_i + T \ln \left[ Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp\left(-\frac{\sum_i E_i}{T}\right) p(\{\alpha_i\}) \right] \right] - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) = \\ &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i \left[ dE_i T(\alpha_i, E_i) \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) Z(\{\alpha_i\})^{-1} p(\{\alpha_i\}) \left[ -T \sum_i \ln z(\alpha_i) + T \ln p(\{\alpha_i\}) \right] \right] - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) = \\ &= \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) - T \sum_i \ln z(\alpha_i) + T \ln p(\{\alpha_i\}) \right] = \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \left[ H_{\text{eff}}(\{\alpha_i\}) + T \ln p(\{\alpha_i\}) \right], \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$H_{\text{eff}}(\{\alpha_i\}) \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) - T \sum_i \ln z(\alpha_i). \quad (34)$$

Таким образом, после усреднения по переменным  $E_i, t_i$  оказывается, что статистические свойства исходной системы определяются дискретной четырехкомпонентной модельной системой с эффективным гамильтонианом (34). Воспользуемся матричным представлением эффективного гамильтониана:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eff}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j - T \sum_i \ln \hat{z}_i = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j - T \sum_i \left[ \ln(z_1) \cdot \hat{I}_i + \ln\left(\frac{z_0}{z_1}\right) \cdot \hat{\sigma}_i \right], \end{aligned} \quad (35)$$

где матрицы  $\hat{\mathbf{Q}}_i, \hat{z}_i, \hat{I}_i, \hat{\sigma}_i$  определены соответственно в (21), (27), (28), (29).

Выразим одноузельный статистический оператор модели (35) через средние значения операторов  $\hat{\mathbf{Q}}_i, \hat{\sigma}_i$ :

$$\hat{\rho}_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_i}{3} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \mathbf{Q}_i \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_x & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}_y & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}_z \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

где

$$\sigma_i \equiv \langle \hat{\sigma}_i \rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}_i \cdot \hat{\sigma}_i), \quad (37)$$

$$\mathbf{Q}_i \equiv \langle \hat{\mathbf{Q}}_i \rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}_i \cdot \hat{\mathbf{Q}}_i), \quad (38)$$

а сама матрица (36) удовлетворяет условию нормировки:

$$\operatorname{Sp} \hat{\rho}_i = 1. \quad (39)$$

Параметры (37), (38) имеют простой физический смысл:  $\sigma_i$  представляет собой вероятность надбарьерного состояния на узле  $i$ , а  $\mathbf{Q}_i$  определяет усредненное значение ян-теллеровской координаты  $(Q_3, Q_2)$  для октаэдрического комплекса на узле  $i$ .

В мультипликативном приближении статистический оператор системы представляется в виде произведения одноузельных статистических операторов:

$$p(\{\alpha_i\}) = \prod_i p(\alpha_i), \quad (40)$$

или в матричном виде

$$\hat{\rho} = \prod_i \hat{\rho}_i. \quad (41)$$

Подставив (41) в выражение для свободной энергии (33) с гамильтонианом (35), найдем

$$\begin{aligned} F &= \operatorname{Sp} \hat{\rho} [\hat{H}_{\text{eff}} + T \ln \hat{\rho}] = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{Q}_i \hat{v}_{ij} \mathbf{Q}_j + T \sum_i \left[ \sigma_i \ln\left(\frac{z_1}{z_0}\right) - \ln z_1 + \right. \\ &\quad \left. + \varphi(\sigma_i) + \sum_{\alpha=x,y,z} \varphi\left(\frac{1-\sigma_i + 2\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{Q}_\alpha}{3}\right) \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

Таким образом, свободная энергия (42) оказывается зависящей от неравновесных узельных параметров  $Q_i, \sigma_i$ .

### 3. Однородная структура

Однородная структура реализуется в случае, когда матрица парного взаимодействия для каждой координационной сферы

$$\hat{v}_{ij} = \text{const} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{const} > 0. \quad (43)$$

В равновесном состоянии искажения во всех узлах модели можно считать равными:

$$Q_i \equiv Q. \quad (44)$$

В результате свободная энергия (42) принимает вид

$$F = -\frac{1}{2} N Q \hat{v} Q + N T \left[ \sigma \ln \left( \frac{z_1}{z_0} \right) - \ln z_1 + \varphi(\sigma) + \sum_{\alpha=x,y,z} \varphi \left( \frac{1-\sigma + 2Q \cdot Q_\alpha}{3} \right) \right], \quad (45)$$

где  $N$  — полное число узлов в кристаллической решетке,

$$\hat{v} \equiv \sum_{j \neq i} \hat{v}_{ij}.$$

В данной системе возможна реализация неоднородного метастабильного состояния замороженного беспорядка. Это можно показать методом компьютерного моделирования, аналогично случаю двухкомпонентной модели с барьерами [3]. Будем исходить из эффективного гамильтониана (35) и условия (43). В компьютерном эксперименте создается неравновесное низкотемпературное состояние с равномерно распределенными по узлам значениями  $Q_i \in (Q_x, Q_y, Q_z)$ . Затем пошагово повышается температура. При каждом новом значении температуры, по достижении метастабильного равновесия, измеряется среднее значение параметра порядка

$$Q_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Q_{iz} \rangle_t. \quad (46)$$

и параметра Эдвардса–Андерсона

$$q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (Q_{iz})_t \rangle^2. \quad (47)$$

Усреднение по времени  $\langle \rangle_t$  означает усреднение по монте-карловским итерациям, проведенное после установления метастабильного равновесия. Результаты

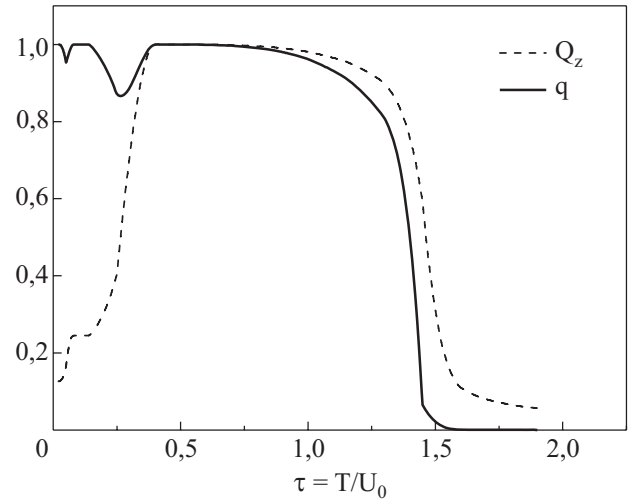


Рис. 4. Параметр порядка  $Q_z$  и параметр Эдвардса–Андерсона  $q$  в метастабильной фазе.

приведены на рис. 4. Разрушение метастабильного разупорядоченного состояния происходит поэтапно в интервале приведенных температур  $\tau \in (0,04; 0,4)$  и сопровождается ростом параметра порядка  $Q_z$  и провалами в температурной зависимости параметра Эдвардса–Андерсона  $q$ . Это означает размораживание динамики переходов между минимумами на узлах. Дальнейшее повышение температуры приводит к обычной температурной эволюции упорядоченной фазы и сопровождается фазовым переходом в разупорядоченное состояние при  $\tau \approx 1,5$ .

### 4. Четыре подрешетки

Рассмотрим более сложный случай упорядочения, который реализуется, например, в ян-теллеровском кристалле гексагидрата фторсиликата меди  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . Кристалл представляет собой ромбоэдрическую решетку, в узлах которой чередуются комплексы  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Комплексы  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  являются ян-теллеровскими, что означает в данном случае наличие трехкратного вырождения основного состояния [5]. Различные вырожденные состояния отличаются ориентацией тетрагональных искажений комплексов, которые описываются в двумерном пространстве  $E_g$ -моды (см. рис. 1). В высокотемпературной фазе все комплексы  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  равновероятно распределены по трем эквивалентным типам искажений, так что среднее значение искажений  $Q_i = 0$ . В низкотемпературной фазе кристалл  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  разбивается на четыре подрешетки. В одной из них октаэдры  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  остаются неискаженными, а в трех других подрешетках наблюдаются тетрагональные искажения в направлении осей  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$  и  $(0,0,1)$  соответственно [8,9]:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 0 \\ Q_2 &= \eta Q_x \\ Q_3 &= \eta Q_y \\ Q_4 &= \eta Q_z \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Одноузельный статистический оператор в каждой подрешетке принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{\rho}_1 &= \begin{pmatrix} \sigma_0 & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_0}{3} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\ \hat{\rho}_2 &= \begin{pmatrix} \sigma_1 & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\ \hat{\rho}_3 &= \begin{pmatrix} \sigma_1 & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\ \hat{\rho}_4 &= \begin{pmatrix} \sigma_1 & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Подставив (48) в (42), найдем неравновесную свободную энергию в модели четырех подрешеток:

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{2} \nu \eta^2 - T(3\sigma_1 + \sigma_0) \ln \left( \frac{z_0}{z_1} \right) - 4T \ln z_1 + \\ &+ 3T \left[ \frac{1}{3} \varphi(\sigma_0) + \varphi(\sigma_1) + \varphi \left( \frac{1-\sigma_0}{3} \right) + \right. \\ &\left. + \varphi \left( \frac{1-\sigma_1+2\eta}{3} \right) + 2\varphi \left( \frac{1-\sigma_1-\eta}{3} \right) \right], \end{aligned} \quad (50)$$

где  $\nu > 0$  — эффективная константа межподрешеточного взаимодействия. Ее связь с компонентами исходной матрицы парного взаимодействия  $\hat{v}_{ij}$  и условия, при которых реализуется четырехподрешеточное упорядочение, подробно обсуждались в работе [10]. Параметр порядка  $\eta$  описывает структурные искажения комплексов, а параметры  $\sigma_0$  и  $\sigma_1$  определяют заселенность состояний надбарьерного движения соответственно в подрешетках 1 и 2–4 и поэтому могут быть названы параметрами динамичности. Равновесные

значения параметров порядка определяются из условий минимальности свободной энергии:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_0} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_1} = 0. \quad (51)$$

Решение  $\eta = 0$  соответствует разупорядоченной высокотемпературной фазе, в которой искажения всех комплексов равны нулю. Решение  $\eta \neq 0$  отвечает частично разупорядоченной фазе, в которой искажения комплексов описываются соотношениями (48). Температурные зависимости параметров порядка модели для различных значений приведенной константы парного взаимодействия  $j \equiv \nu / U_0$  показаны на рис. 5. Обратим внимание на рост параметров динамичности  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$  при приближении к точке фазового перехода и полном совпадении  $\sigma_0$  с  $\sigma_1$  после перехода, а также на зависимость температуры перехода от высоты энергетического барьера.

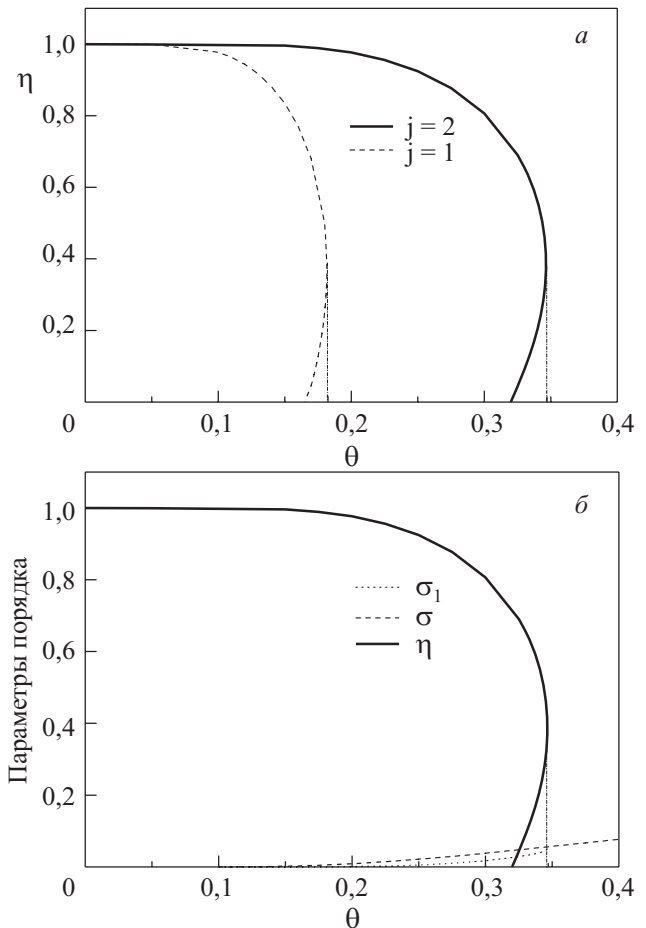


Рис. 5. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta$  при различных значениях приведенной константы парного взаимодействия  $j \equiv \nu / U_0$  (а) и параметров порядка  $\eta, \sigma, \sigma_1$  при  $j = 2$  (б).

### 5. Переход статика–динамика

Псевдоспиновая модель с барьерами позволяет дать теоретическую интерпретацию явлению перехода статика–динамика, которое наблюдалось в мессбауэровских исследованиях кристалла  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  [4]. В упорядоченной фазе отношение числа неискаженных октаэдров к числу искаженных октаэдров составляет  $1/3$ . С повышением температуры часть октаэдров в упорядоченных подрешетках переходит в состояние надбарьерного движения. Такие октаэдры воспринимаются экспериментально как неискаженные (при условии, что характерное время наблюдения превышает частоту надбарьерного движения), поэтому при  $T \geq T_c$  отношение неискаженных октаэдров к искаженным неограниченно возрастает. Мессбауэровские исследования обнаружили в упорядоченной фазе  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  два пика, отвечающих искаженным и неискаженным комплексам. Площадь под пиком соответствует количеству комплексов, давших вклад в данный пик, поэтому отношение площадей пиков равно отношению чисел искаженных и неискаженных комплексов. Оказалось, это отношение значительно отклоняется от ожидаемого значения  $1/3$  при приближении к температуре фазового перехода со стороны низких температур [4]. Этот результат противоречит выводам традиционной теории фазовых переходов порядок–беспорядок, в которой не учитываются надбарьерные движения, и указанное выше отношение в упорядоченной фазе должно оставаться в точности равным  $1/3$ . В рамках нашей модели отношение числа неискаженных и искаженных комплексов определяется через вероятность заселения надбарьерных состояний в искаженных комплексах  $\sigma_1$ :

$$\frac{S_i}{S_e} = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \sigma_1. \quad (52)$$

Это отношение резко возрастает и заметно превышает  $1/3$  при приближении температуры к  $T_c$ . Результаты расчетов по формуле (52) приведены на рис. 6. На графике слева показано поведение динамического параметра порядка  $\sigma_1$ , справа — изменение отношения  $S_i/S_e$ . Эти результаты согласуются с соответствующими мессбауэровскими исследованиями [4].

1. В.Л. Коварский, Б.Я. Сухаревский, *ФНТ* **18**, 1274 (1992).
2. В.Л. Коварский, А.В. Христов, *ФНТ* **21**, 874 (1995).
3. В.Л. Коварский, А.Ю. Кузнецов, А.В. Христов, *ФНТ* **26**, 475 (2000).
4. Б.Я. Сухаревский, В.Г. Ксенофонтов, В.Л. Коварский, А.Н. Ульянов, И.В. Вилкова, *ЖЭТФ* **87**, 1336 (1984).
5. И.Б. Берсукер, В.З. Полингер, *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*, Наука, Москва (1983).
6. А.А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
7. А.Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
8. S. Ray, A. Zalkin, and D.H. Templeton, *Acta Gryst.* **B29**, 2748 (1973).
9. Б.Я. Сухаревский, Е.О. Цыбульский, Г.Е. Шаталова, И.М. Витебский, *Кристаллография* **28**, 488 (1983).
10. Б.Я. Сухаревский, В.Л. Коварский, Е.О. Цыбульский, Г.Е. Шаталова, *ФТТ* **28**, 526 (1986).

#### Pseudospin model of over-barrier states for three-component multi-sublattice crystal

V.L. Kovarskii and A.Yu. Kuznetsov

The model of structurally disordered crystal having three equivalent states at each site is under consideration. An effective pseudospin Hamiltonian taking into account over-barrier states has been obtained. An expression for nonequilibrium free energy has been derived for the cases of one- and four-sublattice ordering. The state of metastable disorder for a one-sublattice structure and the equilibrium phase transition for a four-sublattice model have been studied. The results are used to interpret the Mössbauer investigations of the Jahn–Teller crystal  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . A theoretical explanation is proposed for the statics–dynamics transformation observed in the disordered phase of this crystal as the structural phase transition point is approached.

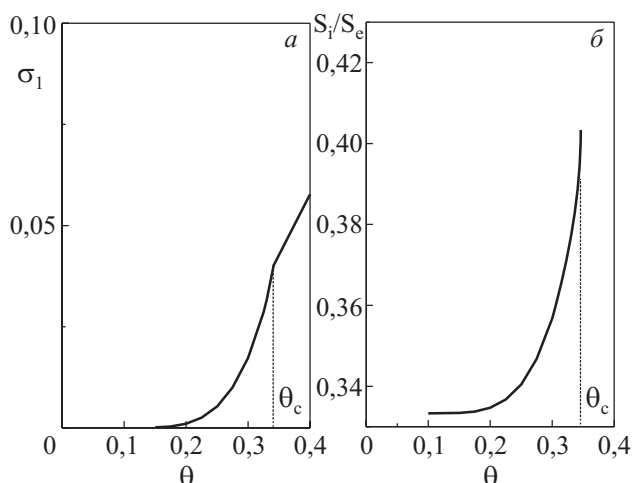


Рис. 6. Температурные зависимости параметра динамичности  $\sigma_1$  (а) и отношения  $S_i/S_e$  (б).



PACS: 64.60.Cn Order-disorder transformations;  
64.70.kj Glasses;  
61.43.Bn Structural modeling: serial-addition models, computer simulation.

Keywords: pseudospin model, structural disorder, metastable disorder, Jahn–Teller crystal, over-barrier states.