

PACS: 64.60.Cn

В.Л. Коварский, А.Ю. Кузнецов

ПСЕВДОСПИНОВАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА СТАТИКА–ДИНАМИКА  
В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНОМ КРИСТАЛЛЕ  
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2003 года

*Развита обобщение модифицированной модели Изинга [1–3] на случай многокомпонентного и многоподрешеточного кристалла. Рассмотрена модель с тремя эквивалентными состояниями на узле, упорядочивающаяся в структуру из четырех подрешеток. 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 динамика–статика, наблюдаемого в разупорядоченной фазе этого кристалла при приближении к точке структурного фазового перехода.*

В работах [1–3] была предложена и развита модифицированная модель Изинга, в рамках которой оказалось возможным объяснить некоторые особенности структурно разупорядоченных кристаллов. В ней 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 обнаружить плавный переход (не фазовый) из статике в динамику в структурно разупорядоченных кристаллах вблизи точки фазового перехода порядок–беспорядок. В предположении, что частоты надбарьерного движения значительно превосходят частоту термоактивированных переходов между минимумами, динамические свойства системы оказываются обусловленными величиной заселенности состояний надбарьерного движения. С повышением температуры эта величина возрастает, и наблюдается аномальный рост количества разупорядоченных комплексов в упорядоченной фазе, что может быть обнаружено в мессбауэровских экспериментах, в частности, при исследовании кристаллов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  [1,4].

Ян-теллеровский кристалл  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  можно рассматривать как модельную систему для изучения перехода динамика–статика в упорядоченном состоянии. Упорядоченная фаза этого кристалла представляет собой четырехподрешеточную структуру. Одна подрешетка остается разупорядоченной, а в ос-

тальных трех октаэдров искажены тетрагонально соответственно вдоль трех возможных направлений. В упорядоченной фазе отношение числа неискаженных октаэдров к числу искаженных 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 числа неискаженных октаэдров к числу искаженных 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, что такое отношение значительно отклоняется от ожидаемой величины 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.

Данный эффект можно описать на основе модифицированной модели Изинга, учитывающей надбарьерные движения. Однако, чтобы применить ее к системе  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ , требуется ряд существенных обобщений модели. Во-первых, октаэдрические комплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  обладают тремя эквивалентными ян-теллеровскими искажениями, а не двумя, поэтому полученные ранее результаты следует обобщить на трехкомпонентную (трехминимумную) модель. Во-вторых, низкотемпературная фаза  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  представляет собой четырехподрешеточную структуру, что требует введения многокомпонентного параметра порядка. В данной работе развиваются указанные обобщения и на их основе предлагается теоретическая интерпретация перехода статика–динамика в кристалле  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ .

1. *Два минимума.* Представим основные результаты для двухминимумной модели с барьерами. Ее гамильтониан можно записать в виде

$$H = \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} q_i q_j, \quad (1)$$

где  $U(q_i)$  – одночастичный потенциал на узле  $i$ , имеющий двухминимумный рельеф и в данной работе аппроксимируемый кусочно-параболической зависимостью

$$U(q) = U_0 \left( \left| \frac{q}{a} \right| - 1 \right)^2; \quad (2)$$

$q_i$  – узельная обобщенная координата;  $J_{ij}$  – константа парного взаимодействия.

Перейдем к новым каноническим переменным энергия–время по формулам:

$$\begin{cases} E_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_i), \\ t_i = \int \frac{dq_i}{\sqrt{\frac{2}{m_i}(E_i - U(q_i))}}, \end{cases} \quad (3)$$

где интеграл берется на одной из траекторий одночастичного движения с фиксированной полной энергией  $E_i$ . В случае невзаимодействующих узлов переменная  $E_i$  совпадает с полной энергией одночастичной задачи, а  $t_i$  – с текущим временем (с точностью до константы). Подобные переменные использовались ранее другими авторами при изучении движения электрона в магнитном поле [5, с. 74–75] и в теории периодических распределений концентрации [6, с. 89–91].

Решения уравнений движения в данном случае имеют три различных вида в зависимости от области значений  $(E_i, t_i)$ , поэтому обратное преобразование  $(p_i, q_i) \rightarrow (E_i, t_i)$ , вообще говоря, неоднозначно:

$$q_i = \begin{cases} q_+(E_i, t_i), & E_i < U_0, \quad q_i > 0, \\ q_-(E_i, t_i), & E_i < U_0, \quad q_i < 0, \\ q_0(E_i, t_i), & E_i > U_0. \end{cases} \quad (4)$$

С помощью спиновых матриц  $\hat{S}_{zi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  мы можем представить в

матричном виде обобщенную координату и «энергию»:

$$\begin{cases} \hat{q}_i(E_i, t_i) = \frac{q_+(E_i, t_i) + q_-(E_i, t_i)}{2} [\theta(E_i) - \theta(E_i - U_0)] \hat{S}_{zi}^2 + \\ \quad + \frac{q_+(E_i, t_i) - q_-(E_i, t_i)}{2} [\theta(E_i) - \theta(E_i - U_0)] \hat{S}_{zi} + \\ \quad + q_0(E_i, t_i) \theta(E_i - U_0) (1 - \hat{S}_{zi}^2), \\ \hat{E}_i = E_i \left\{ [\theta(E_i) - \theta(E_i - U_0)] \hat{S}_{zi}^2 + \theta(E_i - U_0) (1 - \hat{S}_{zi}^2) \right\}. \end{cases} \quad (5)$$

Собственные значения  $s_i$  матрицы  $\hat{S}_{zi}$ , равные  $s_i = +1; -1; 0$ , отвечают состояниям движения соответственно в правой, левой ямах и над барьером. Ступенчатая функция  $\theta(x)$  позволяет автоматически учесть пределы изменения переменной  $E_i$  в различных областях. Гамильтониан (1), выраженный в новых переменных, запишется в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{E}_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{q}_i \hat{q}_j. \quad (6)$$

Таким образом, псевдоспиновое представление в данной задаче может быть введено на уровне точных результатов. Для дальнейших расчетов на основе (5) вводится приближенная модель (границы применимости и другие варианты приближений подробно будут анализироваться в следующей работе). Предполагая, что частоты движения в пределах одночастичных траекторий много больше частот перехода между этими траекториями, можно усреднить (5) по «быстрым» переменным. В результате получим

$$\hat{H} = \sum_i \hat{E}_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_{zi} \hat{S}_{zj}. \quad (7)$$

Псевдоспиновые и энергетические переменные в данном случае разделяются. Действительно, неравновесная свободная энергия

$$F = \int \text{Sp} \left[ \hat{P} (\hat{H} + T \ln \hat{P}) \right] dE_i dt_i \quad (8)$$

минимизируется относительно параметров  $E_i$ , в результате чего получаем:

$$\hat{P} = \rho \left\{ \hat{S}_{zi} \right\} \prod_i \hat{\rho}(E_i), \quad (9)$$

где  $\hat{\rho}(E_i)$  представляет собой больцмановское распределение по энергиям:

$$\hat{\rho}(E_i) = \exp \left( -\frac{E_i}{T} \right) \left\{ z_0^{-1} \hat{S}_{zi}^2 [\theta(E_i) - \theta(E_i - U_0)] + z_1^{-1} (1 - \hat{S}_{zi}^2) \theta(E_i - U_0) \right\}. \quad (10)$$

Парциальные статсуммы  $z_0, z_1$  берутся по областям соответственно внутримного и надбарьерного одночастичного движения:

$$z_+ = z_- \equiv z_1 = \int_0^1 \exp \left( -\frac{\varepsilon}{\theta} \right) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11)$$

$$z_0 = \int_1^\infty \exp \left( -\frac{\varepsilon}{\theta} \right) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (12)$$

где  $g(\varepsilon)$  – плотность состояний с приведенной энергией  $\varepsilon \equiv E/U_0$ ;  $\theta \equiv T/U_0$  – приведенная температура. Проинтегрировав свободную энергию (8) по переменным  $\{E_i, t_i\}$ , получим выражение, аналогичное (8) с псевдоспиновой матрицей плотности  $\hat{\rho}(\{\hat{S}_{zi}\})$  и эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_{zi} \hat{S}_{zj} - T \ln \left( \frac{z_1}{z_0} \right) \sum_i \hat{S}_{zi}^2 - TN \ln z_0, \quad (13)$$

где  $N$  – полное число узлов в решетке. Второе и третье слагаемые в этом выражении представляют собой одноузельную свободную энергию, усредненную по трем областям одночастичного движения. Действительно, с помощью операторов заполнения областей одночастичного движения

$$\begin{cases} \hat{n}_{i+} - \hat{n}_{i-} = \hat{S}_{zi}, \\ \hat{n}_{i+} + \hat{n}_{i-} = \hat{S}_{zi}^2, \\ \hat{n}_{i+} + \hat{n}_{i-} + \hat{n}_{i0} = 1 \end{cases} \quad (14)$$

каждый одноузельный член из (13) можно выразить в виде

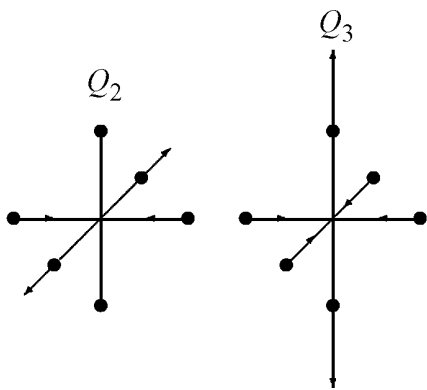
$$-T \ln \left( \frac{z_i}{z_0} \right) \hat{S}_{zi}^2 - T \ln z_0 = -T \sum_{\alpha=(+,-,0)} \hat{n}_{i\alpha} \ln z_{\alpha}, \quad (15)$$

что представляет собой взвешенную сумму квазиравновесных парциальных свободных энергий  $F_{i\alpha} = -T \ln z_{\alpha}$ . Отметим, что результат (13) с матрицей плотности (9), (10) может быть получен непосредственно из гамильтониана (6) в единственном предположении, что неравновесная матрица плотности не зависит от переменных  $t_i$ :

$$\hat{P} = \hat{P}(\{\hat{S}_{zi}, E_i\}). \quad (16)$$

Модель (13) может служить основой для исследования эффектов надбарьерного движения и замороженного беспорядка в структурно разупорядоченных кристаллах. Она представляет собой модель Изинга, дополненную состоянием надбарьерного движения  $s_i = 0$  и находящуюся под действием эффективного поля анизотропии (15), зависящего от температуры.

2. Три минимума (бесконечный барьер). В случае ян-теллеровского кристалла  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  мы имеем дело с  $E-e$ -задачей. Основное состояние октаэдрических комплексов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  трехкратно вырождено. Различные вырожденные состояния отличаются ориентацией тетрагональных искажений комплексов, которые описываются в двумерном пространстве  $E_g$ -моды (рис. 1). Три эквивалентные состояния комплексов изображаются двумерными векторами  $\mathbf{Q}_x = (-1/2, \sqrt{3}/2)$ ,  $\mathbf{Q}_y = (-1/2, -\sqrt{3}/2)$ ,  $\mathbf{Q}_z = (1, 0)$  в пространстве нормальных координат  $(Q_3, Q_2)$ . Модельный гамильтониан



$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j, \quad (17)$$

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  $\mathbf{Q}_i = \langle \hat{\mathbf{Q}}_i \rangle$  следующим образом:

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

$$\hat{\rho}_i = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(\mathbf{Q}_i \hat{\mathbf{Q}}_i), \quad (18)$$

и свободная энергия в мультипликативном приближении имеет вид

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{Q}_i \hat{\nu}_{ij} \mathbf{Q}_j + T \sum_i \sum_{\alpha=\{x,y,z\}} \varphi\left(\frac{1+2\mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_\alpha}{3}\right), \quad (19)$$

где

$$\varphi(x) \equiv x \ln x. \quad (20)$$

3. Три минимума (конечный барьер). Чтобы учесть надбарьерные состояния, рассмотрим модельный гамильтониан кристалла с ян-теллеровскими комплексами в приближении классического жесткого ротатора:

$$H = \sum_i \left[ \frac{1}{2} m \omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i) \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\varphi_i) \hat{\nu}_{ij} \mathbf{Q}(\varphi_j), \quad (21)$$

где  $\hat{\nu}_{ij}$  – матрица парного взаимодействия комплексов;  $\mathbf{Q}(\varphi)$  – вектор, заданный на единичном круге в пространстве ян-теллеровских переменных ( $Q_3, Q_2$ ):

$$\mathbf{Q}(\varphi) = (\cos \varphi, \sin \varphi); \quad (22)$$

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

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi), \quad (23)$$

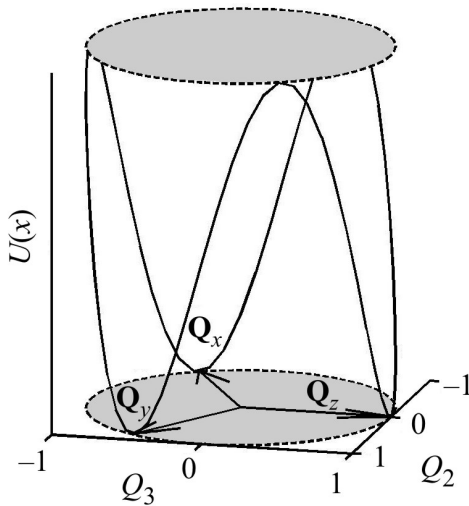


Рис. 2. Модельный потенциал  $U(\varphi)$

или кусочно-параболической зависимостью

$$U(\varphi) = \frac{9}{\pi^2} U_0 \begin{cases} \varphi^2, & \varphi \in \left(-\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{3}\right), \\ \left(\varphi - \frac{2\pi}{3}\right)^2, & \varphi \in \left(\frac{\pi}{3}, \pi\right), \\ \left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)^2, & \varphi \in \left(-\pi, -\frac{\pi}{3}\right); \end{cases} \quad (24)$$

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

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

$$H_i = \frac{1}{2} m\omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i). \quad (25)$$

В качестве новых обобщенных импульсов  $P_i$  возьмем полную энергию системы (25):

$$P_i \equiv E_i = \frac{1}{2} m\omega_i^2 r_0^2 + U(\varphi_i), \quad (26)$$

а производящей функцией  $\Phi(P_i, \varphi_i)$  выберем укороченное действие для системы (25):

$$\Phi(P_i, \varphi_i) \equiv S_{0i} = \int \sqrt{2mr_0^2[E - U(\varphi_i)]} d\varphi_i. \quad (27)$$

В результате гамильтониан (25) преобразуется к тривиальному виду

$$H_i = E_i, \quad (28)$$

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

$$\dot{X}_i = \frac{\partial H_i}{\partial P_i} = \frac{\partial H_i}{\partial E_i} = 1, \Rightarrow X_i = t_i + \text{const}, \quad (29)$$

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

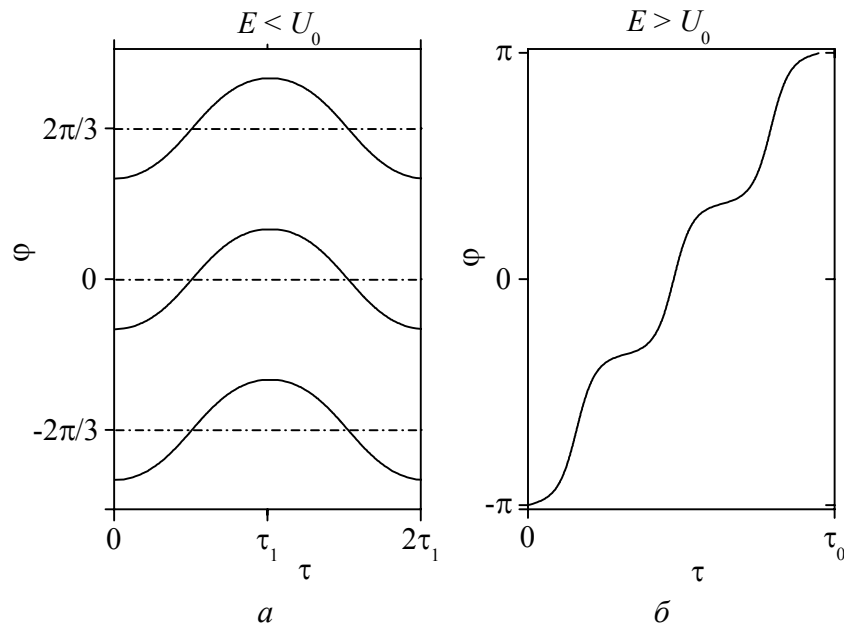
$$X_i = \frac{\partial \Phi(P_i, \varphi_i)}{\partial P_i} = \frac{\partial S_{0i}}{\partial E_i} = \int \frac{d\varphi_i}{\sqrt{\frac{2}{mr_0^2}[E_i - U(\varphi_i)]}} = \int \frac{d\varphi_i}{\omega(\varphi_i)} = t_i + \text{const}.$$

Таким образом, гамильтониан (21) в новых переменных преобразуется к виду

$$H = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{Q}}(E_i, t_i) \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}(E_j, t_j), \quad (30)$$

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

$$\hat{\mathbf{Q}}(E_i, t_i) = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}(\varphi_0(E_i, t_i)) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}(\varphi_x(E_i, t_i)) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}(\varphi_y(E_i, t_i)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{Q}(\varphi_z(E_i, t_i)) \end{pmatrix}, \quad (31)$$



**Рис. 3.** Зависимость  $\varphi(\tau)$  ( $\tau \equiv \frac{t}{t_0}, t_0 = \sqrt{\frac{mr_0^2}{U_0}}$ ): *a* – зависимость  $\varphi_{x,y,z}(\tau)$  ( $E < U_0$ ); *б* –  $\varphi_0(\tau)$  ( $E > U_0$ )

функции  $\varphi_\alpha(E_i, t_i)$  ( $\alpha \in \{0, x, y, z\}$ ) представляют собой решения уравнений движения одноузельной системы (25). 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

$$\begin{aligned}
 F &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i dt_i] P(\{\alpha_i, E_i\}) [H(\{\alpha_i, E_i, t_i\}) + T \ln P(\{\alpha_i, E_i\})] = \\
 &= \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] P(\{\alpha_i, E_i\}) \left[ \sum_i E_i + T \ln P(\{\alpha_i, E_i\}) \right] - \\
 &\quad - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j), \tag{32}
 \end{aligned}$$

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  $\alpha_i$ :

$$E_i \in \begin{cases} (0, U_0), & \alpha_i \in \{x, y, z\}, \\ (U_0, +\infty), & \alpha_i = 0; \end{cases} \tag{33}$$

$T(\alpha_i, E_i)$  – период движения изолированного ротатора (25):



$$T(\alpha_i, E_i) = \int dt_i = \begin{cases} 2 \int_{\varphi_{i1}}^{\varphi_{i2}} \frac{d\varphi_i}{\omega(\varphi_i)} \equiv T_1(E_i), & \alpha_i \in \{x, y, z\}, \\ \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_i}{\omega(\varphi_i)} \equiv T_0(E_i), & \alpha_i = 0, \end{cases} \quad (34)$$

где  $\varphi_{i1}, \varphi_{i2}$  – 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  $\{\alpha_i\}$ :

$$\int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] P(\{\alpha_i, E_i\}) = p(\{\alpha_i\}); \quad (35)$$

$\mathbf{Q}(\alpha_i)$  – компоненты матрицы

$$\hat{\mathbf{Q}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{Q}_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{Q}_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{Q}_z \end{pmatrix}. \quad (36)$$

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

$$\begin{cases} \int \int \mathbf{Q}(\varphi_0(E_i, t_i)) dt_i = 0, \\ \int \int \mathbf{Q}(\varphi_{\{x,y,z\}}(E_i, t_i)) dt_i = \mathbf{Q}_{\{x,y,z\}}. \end{cases} \quad (37)$$

Будем варьировать функционал (32) на подмножестве функций  $P(\{\alpha_i, E_i\})$ , удовлетворяющих условию (35). В результате найдем частично неравновесную матрицу плотности:

$$P(\{\alpha_i, E_i\}) = Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp\left(-\frac{\sum_i E_i}{T}\right) p(\{\alpha_i\}), \quad (38)$$

$$Z(\{\alpha_i\}) = \prod_i z(\alpha_i), \quad (39)$$

$$z(\alpha) = \int dE T(\alpha, E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right). \quad (40)$$

В последнем равенстве пределы интегрирования и вид функций  $T(\alpha, E)$  определяются значениями  $\alpha$  (см. (33), (34)):

$$z(\alpha) = \begin{cases} z_1 \equiv \int_0^{U_0} dE T_1(E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right), & \alpha_i \in \{x, y, z\}, \\ z_0 \equiv \int_{U_0}^{+\infty} dE T_0(E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right), & \alpha_i = 0 \end{cases} \quad (41)$$

или в матричном представлении:

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} z_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & z_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & z_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z_1 \end{pmatrix} = z_1 \hat{I} + (z_0 - z_1) \hat{\sigma}, \quad (42)$$

где

$$\hat{I} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (43)$$

$$\hat{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (44)$$

Отметим, что в случае кусочно-параболического потенциала (24) функции  $T(\alpha, E)$  (34) и  $z(\alpha)$  (41) могут быть вычислены в явном виде:

$$T(\alpha, E) = r_0 \sqrt{\frac{m}{U_0}} \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{3} \pi^2, & \alpha \in \{x, y, z\}, \\ \sqrt{2} \pi \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{E}}, & \alpha = 0, \end{cases} \quad (45)$$

$$z(\alpha) = r_0 \sqrt{\frac{m}{U_0}} \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{3} \pi^2 T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_0}{T}\right) \right], & \alpha \in \{x, y, z\}, \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \pi^2 T \left[ \exp\left(-\frac{U_0}{T}\right) - 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{U_0}{T}}\right) \right], & \alpha = 0, \end{cases} \quad (46)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  – интеграл ошибок,

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (47)$$

Подставив частично неравновесную матрицу плотности (38) в выражение для свободной энергии (32), получим:

$$F = \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i [dE_i T(\alpha_i, E_i)] Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp\left(-\frac{\sum_i E_i}{T}\right) p(\{\alpha_i\}) \times$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left\{ \sum_i E_i + T \ln \left[ Z(\{\alpha_i\})^{-1} \exp \left( -\frac{\sum_i E_i}{T} \right) p(\{\alpha_i\}) \right] \right\} - \\
 & - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) = \\
 & = \sum_{\{\alpha_i\}} \int \prod_i \left[ dE_i T(\alpha_i, E_i) \exp \left( -\frac{E_i}{T} \right) \right] Z(\{\alpha_i\})^{-1} p(\{\alpha_i\}) \times \\
 & \quad \times \left[ -T \sum_i \ln z(\alpha_i) + T \ln p(\{\alpha_i\}) \right] - \\
 & - \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) = \\
 & = \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) - T \sum_i \ln z(\alpha_i) + \right. \\
 & \quad \left. + T \ln p(\{\alpha_i\}) \right] = \sum_{\{\alpha_i\}} p(\{\alpha_i\}) [H_{\text{eff}}(\{\alpha_i\}) + T \ln p(\{\alpha_i\})], \quad (48)
 \end{aligned}$$

где

$$H_{\text{eff}}(\{\alpha_i\}) \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{Q}(\alpha_i) \hat{v}(\alpha_i, \alpha_j) \mathbf{Q}(\alpha_j) - T \sum_i \ln z(\alpha_i). \quad (49)$$

Таким образом, после усреднения по переменным  $E_i$ ,  $t_i$  оказывается, что статистические свойства исходной системы определяются дискретной четырехкомпонентной модельной системой с эффективным гамильтонианом (49). Воспользуемся матричным представлением эффективного гамильтониана:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{eff}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j - T \sum_i \ln \hat{z}_i = \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{Q}}_i \hat{v}_{ij} \hat{\mathbf{Q}}_j - T \sum_i \left[ \ln(z_1) \hat{I}_i + \ln \left( \frac{z_0}{z_1} \right) \hat{\sigma}_i \right], \quad (50)
 \end{aligned}$$

где матрицы  $\hat{\mathbf{Q}}_i$ ,  $\hat{z}_i$ ,  $\hat{I}_i$ ,  $\hat{\sigma}_i$  определены соответственно в (36), (42), (43), (44).

Выразим одноузельный статистический оператор модели (50) через средние значения операторов  $\hat{\mathbf{Q}}_i$ ,  $\hat{\sigma}_i$ :

$$\hat{\rho}_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_i}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \mathbf{Q}_i \begin{pmatrix} Q_x & 0 & 0 \\ 0 & Q_y & 0 \\ 0 & 0 & Q_z \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (51)$$

где

$$\sigma_i \equiv \langle \hat{\sigma}_i \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}_i \hat{\sigma}_i), \quad (52)$$

$$\mathbf{Q}_i \equiv \langle \hat{\mathbf{Q}}_i \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}_i \hat{\mathbf{Q}}_i), \quad (53)$$

а сама матрица (51) удовлетворяет условию нормировки

$$\text{Sp} \hat{\rho}_i = 1. \quad (54)$$

Параметры (52), (53) 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  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  на узле  $i$ .

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

$$p(\{\alpha_i\}) = \prod_i p(\alpha_i) \quad (55)$$

или в матричном виде

$$\hat{p} = \prod_i \hat{\rho}_i. \quad (56)$$

Подставив (56) в выражение для свободной энергии (48) с гамильтонианом (50), найдем

$$\begin{aligned} F &= \text{Sp} \hat{p} \left[ \hat{H}_{\text{eff}} + T \ln \hat{p} \right] = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{Q}_i \hat{v}_{ij} \mathbf{Q}_j + T \sum_i \left[ \sigma_i \ln \left( \frac{z_1}{z_0} \right) - \ln z_1 + \varphi(\sigma_i) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha=x,y,z} \varphi \left( \frac{1-\sigma_i + 2\mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_\alpha}{3} \right) \right]. \end{aligned} \quad (57)$$

Таким образом, свободная энергия (57) оказывается зависящей от неравновесных узельных параметров  $\mathbf{Q}_i, \sigma_i$ .

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

ми, а в трех других – искажены тетрагонально в направлении осей (1,0,0), (0,1,0) и (0,0,1) соответственно:

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = 0, \\ \mathbf{Q}_2 = \eta \mathbf{Q}_x, \\ \mathbf{Q}_3 = \eta \mathbf{Q}_y, \\ \mathbf{Q}_4 = \eta \mathbf{Q}_z. \end{cases} \quad (58)$$

Одноузельный статистический оператор в каждой подрешетке принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\rho}_2 = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \\ \hat{\rho}_3 = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \\ \hat{\rho}_4 = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \eta \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \\ \hat{\rho}_0 = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\sigma_0}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \end{array} \right. \quad (59)$$

Подставив (58) в (57), найдем неравновесную свободную энергию в модели четырех подрешеток:

$$F = -\frac{1}{2} \nu \eta^2 - T(3\sigma_1 + \sigma_0) \ln \left( \frac{z_0}{z_1} \right) - 4T \ln z_1 +$$

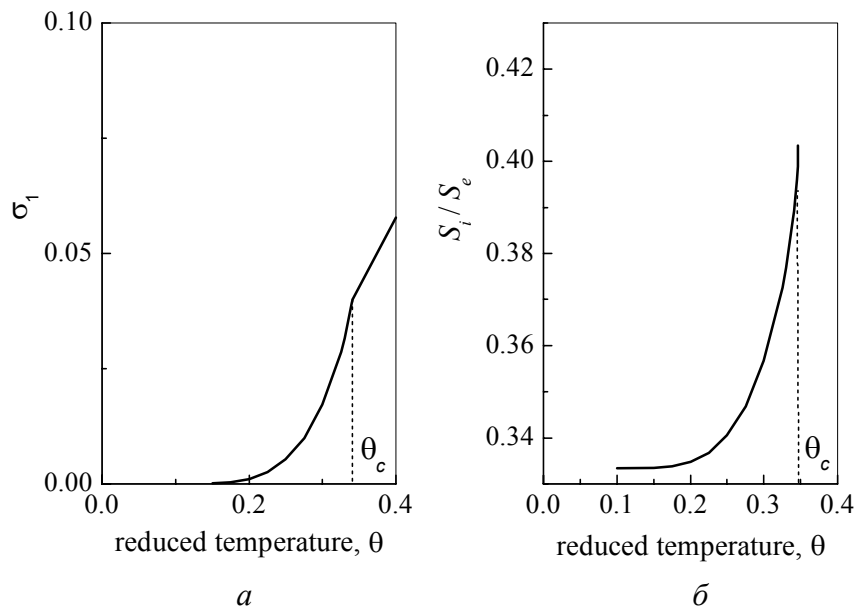
$$\begin{aligned}
 &+3T \left[ \frac{1}{3} \varphi(\sigma_0) + \varphi(\sigma_1) + \varphi\left(\frac{1-\sigma_0}{3}\right) + \right. \\
 &\left. + \varphi\left(\frac{1-\sigma_1+2\eta}{3}\right) + 2\varphi\left(\frac{1-\sigma_1-\eta}{3}\right) \right], \quad (60)
 \end{aligned}$$

где  $\nu$  – эффективная константа межподрешеточного взаимодействия. 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

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_0} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_1} = 0. \quad (61)$$

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 (58). Отношение числа неискаженных и искаженных комплексов может быть выражено через вероятность заселения надбарьерных состояний в искаженных комплексах  $\sigma_1$ :

$$\frac{S_i}{S_e} = \frac{\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\sigma_1}{\frac{3}{4}(1-\sigma_1)}. \quad (62)$$



**Рис. 4.** Температурная зависимость параметра динамичности  $\sigma_1$  (а) и отношения  $S_i/S_e$  (б)

Это отношение резко возрастает и заметно превышает  $1/3$  при приближении температуры к  $T_c$ .

Результаты расчетов показаны на рис. 4. Эти результаты согласуются с соответствующими мессбауэровскими исследованиями [4].

### Выводы

1. Получено обобщение псевдоспиновой модели с барьерами на случай многокомпонентного и многоподрешеточного кристалла.

2. Рассмотрена модель с тремя эквивалентными состояниями на узле, упорядочивающаяся в структуру из четырех подрешеток. Найден псевдоспиновый эффективный гамильтониан модели и получено выражение для неравновесной свободной энергии.

3. Результаты применены к описанию структурного фазового перехода в ян-теллеровском кристалле  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  и интерпретации мессбауэровских спектров в этом соединении.

4. Дано теоретическое объяснение перехода динамика–статика, наблюдаемого в разупорядоченной фазе кристалла  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$  при приближении к точке структурного фазового перехода.

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. Ксенофонов, В.Л. Коварский, А.Н. Ульянов, И.В. Вилкова, ЖЭТФ **87**, 1336 (1984).
5. А.А. Абрикосов, Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
6. А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).

*V.L. Kovarsky, A.Yu. Kuznetsov*

### PSEUDOSPIN MODEL OF STATICS–DYNAMICS TRANSFORMATION IN THREE-COMPONENT MULTISUBLATTICE CRYSTAL $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$

In this paper, the modified Ising [1–3] model is extended to a case of multicomponent and multisublattice crystal. The case of the three equivalent states at the site and four sublattices in ordered structure is examined. The results are applied for interpretation of Mössbauer investigations in Jahn-Teller crystal  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$ . The theoretical explanation is proposed for statics-dynamics transformation observed in disordered phase of this crystal when the structural phase transition point is approached.

**Fig. 1.** Basal distortions of two-dimensional Jahn-Teller mode  $E_g$

**Fig. 2.** Model potential  $U(\varphi)$

**Fig. 3.**  $\varphi(\tau) \left( \tau \equiv \frac{t}{t_0}, t_0 = \sqrt{\frac{mr_0^2}{U_0}} \right)$  dependence:  $a$  – dependence  $\varphi_{x,y,z}(\tau)$  ( $E < U_0$ );  $b$  –  $\varphi_0(\tau)$  ( $E > U_0$ )

**Fig. 4.** Temperature dependence of dynamic parameter  $\sigma_1$  ( $a$ ) and ratio  $S_i/S_e$  ( $b$ )