

УДК 548.0

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

© 2012 г. Д. Г. Санников

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sannikov@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.02.2012 г.

Изложен метод построения теоретических фазовых диаграмм для кристаллов семейства тетраметиламмония. Построены фазовые диаграммы температура–давление для различных кристаллов из этого семейства. Проведено их сравнение с экспериментальными диаграммами. Обсуждаются используемые предположения и приближения.

МЯГКАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ВЕТВЬ СПЕКТРА
НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА

Во многих кристаллах при изменении температуры T , давления P , электрического поля E наблюдается сложная последовательность фазовых переходов с участием несоизмерной фазы. В целях большей наглядности используем терминологию теории динамики кристаллической решетки. Естественно предполагать, что мягкая оптическая ветвь нормальных колебаний кристалла ответственна за всю совокупность наблюдаемых фазовых переходов (ФП).

Три простейшие зависимости коэффициента упругости мягкой оптической ветви $\alpha(q)$ от безразмерного волнового числа q ($\mathbf{q} = qa^*$, b^* , c^*) охватывают широкий круг кристаллов, изученных экспериментально.

$$\alpha(q) = \alpha - \sigma q + \delta q^2, \quad \sigma > 0, \quad \delta > 0. \quad (1)$$

Наличие линейного по q члена в (1) означает, что соответствующий термодинамический потенциал содержит инвариант Лифшица [1]. Примерами кристаллов соответствующего типа являются селенат калия K_2SeO_4 и фторберилат аммония $(NH_4)_2BeF_4$. Эти кристаллы не будут здесь рассматриваться. В них наблюдается последовательность двух ФП как при изменении T , так и при изменении P : $C - IC - C_{m/l}$, где C – исходная, IC – несоизмерная, $C_{m/l}$ – соразмерная фазы ($m/l = 1/3$ или $1/2$).

$$\alpha(q) = \alpha - \delta q^2 + \kappa q^4, \quad \delta > 0, \quad \kappa > 0. \quad (2)$$

Примерами кристаллов являются тиомочевина $SC(NH_2)_2$, $BCCD$ (бетаин кальций хлорид дигидрат). В этих кристаллах наблюдались фазовые диаграммы $T-P$, $T-E$, и $T-P$ при $E \neq 0$. Предлагаемый метод был применен к этим кристаллам и были построены соответствующие фазовые диаграммы ([2, 3], [4] и цитируемая там литература). Здесь эти кристаллы рассматриваться также не будут.

$$\alpha(q) = \alpha - \delta q^2 - \kappa q^4 + \tau q^6, \quad \kappa > 0, \quad \tau > 0. \quad (3)$$

Это случай большого семейства хорошо изученных кристаллов тетраметиламмония (ТМА): ТМА– MX , где ТМА – $[N(CH_3)_4]_2$, M – металл (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), X – галоген (Cl, Br, I) [5, 6]. Для трех кристаллов (далее) будут построены фазовые диаграммы температура T – давление P . Метод построения теоретических $T-P$ -диаграмм основан на феноменологическом подходе к проблеме дьявольской лестницы [7].

Оптическая ветвь (3) для ТМА-кристаллов имеет в определенном диапазоне значений коэффициента δ ($-\kappa^2/3\tau < \delta < 0$) два минимума. Один – в произвольной точке зоны Бриллюэна – определяющий, как и в случаях (1) и (2), ФП из исходной C в несоизмерную IC -фазу. Другой – в точке $q = 0$ – определяющий ФП из исходной C в соразмерную C_0 -фазу с $q = 0$, т.е. имеющую ту же элементарную ячейку.

На рис. 1 представлена зависимость $\alpha(q)$ (3) при различных значениях коэффициента δ . При значении $\delta = -\kappa^2/3\tau$ исчезает минимум в произвольной точке зоны Бриллюэна (на рис. 1а горизонтальной линией отмечена точка перегиба при $q = b$). В интервале значений $-\kappa^2/3\tau < \delta < -\kappa^2/4\tau$ осуществляется переход из C в C_0 -фазу. При значениях $-\kappa^2/4\tau < \delta \leq 0$, а также при $\delta > 0$ вплоть до значения, отвечающего $q = q_{Br}$, осуществляется переход из C в IC -фазу. При значении $\delta = -\kappa^2/4\tau$ оба минимума одновременно обращаются в ноль. На фазовой диаграмме возникает тройная точка, в которой сходятся три линии ФП $C-IC$, $C-C_0$, C_0-IC . Назовем ее LT -точкой (*Lifshitz type*). По своим свойствам она отличается от L -точки (*Lifshitz*). Заметим, что L -точка могла бы наблюдаться на фазовых диаграммах для случая (2), однако экспериментально она не была обнаружена ни в тиомочевине (отрицательные давления), ни в $BCCD$ (высокие давления порядка 10^6 кПа).

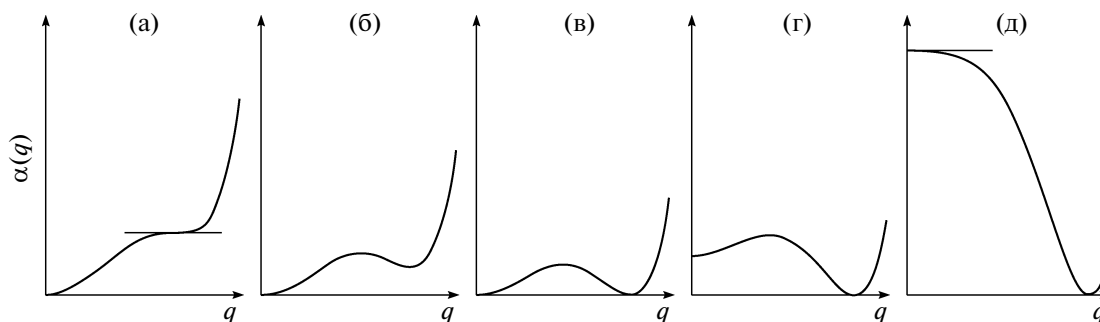


Рис. 1. Зависимость коэффициента упругости $\alpha(q)$ мягкой оптической ветви от безразмерного волнового числа q при различных значениях коэффициента δ : $\delta = -\kappa^2/3\tau$ (а), $-\kappa^2/3\tau < \delta < -\kappa^2/4\tau$ (б), $\delta = -\kappa^2/4\tau$ (в), $-\kappa^2/4\tau < \delta < 0$ (г), $\delta = 0$ (д).

Зависимость (3) целесообразно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \alpha(q) &= a + \Delta(q), \\ \Delta(q) &= \tau(b^2 + q^2)^2[2(b^2 - q_L^2) + q^2], \\ \alpha(b) &= a, \quad \alpha(q_{m/l}) = a + \Delta_{m/l}, \\ \Delta_{m/l} &\equiv \Delta(q_{m/l}), \quad \alpha = a + \Delta_0, \\ \Delta_0 &\equiv \Delta(0), \quad \delta = \tau b^2(3b^2 - 4q_L^2), \quad q_L^2 = \kappa/2\tau. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь введены две новые переменные a и b и величина q_L^2 , имеющие определенный физический смысл: a и b — координаты минимума оптической ветви в произвольной точке зоны Бриллюэна, величина q_L^2 — разная для разных кристаллов и, можно сказать, их определяет. Кроме того, в (4) введены удобные обозначения $\Delta_{m/l}$, Δ_0 , а коэффициент δ выражен через b^2 и q_L^2 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Мягкая оптическая ветвь, определяемая (3) или (4), является двукратно вырожденной, поскольку $\alpha(q) = \alpha(-q)$, следовательно, параметр порядка — двухкомпонентный. Компоненты η и ξ можно рассматривать как амплитуды двух мод с q и $-q$, которые принадлежат этой ветви. Используя более удобную полярную систему координат: $\eta = \rho \cos \varphi$ и $\xi = \rho \sin \varphi$, запишем термодинамический потенциал в виде

$$\Phi = \alpha(q)\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 - \alpha'_l \rho^{2l} \cos 2l\varphi, \quad (5)$$

где $\alpha(q)$ берется из (3) или (4) (не следует путать зависимость $\alpha(q)$ и коэффициент α). Коэффициент α'_l при анизотропном (в пространстве η, ξ) инварианте отличен от нуля только для рациональных значений $q = q_{m/l} = m/l$, где m и l — целые числа.

Для IC -фазы потенциал принимает вид

$$\Phi_{IC} = \alpha(b)\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6, \quad \alpha(b) = a. \quad (6)$$

Минимизируя потенциал (5) по φ , получим два решения: $\sin l\varphi = 0$, устойчивое при $\alpha'_l > 0$, и

$\cos l\varphi = 0$, устойчивое при $\alpha'_l < 0$. Потенциал соразмерной фазы $C_{m/l}$ для обоих решений приобретает вид:

$$\Phi_{m/l} = \alpha(q_{m/l})\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 - |\alpha'_l|\rho^{2l}. \quad (7)$$

Для C_0 -фазы с $q = 0$, эквитрансляционной с C -фазой, потенциал имеет вид

$$\Phi_0 = \alpha\zeta^2 + (2/3)\beta\zeta^4 + (2/5)\gamma\zeta^6. \quad (8)$$

Параметр порядка ζ в этом случае однокомпонентный. Численные множители при коэффициентах β и γ связаны именно с этим обстоятельством. Подробный вывод выражения (8), исходя из требования его согласованности с (6) и (7), можно найти, например, в [4]. Потенциал исходной C -фазы $\Phi_C = 0$.

Для фазы $C_{1/2}$ ($l = 2$) в потенциале (5) следует дополнительно учитывать анизотропный инвариант $\alpha''_2 \rho^6 \cos 4\varphi$, который в потенциале (7) принимает вид $-|\alpha''_2|\rho^6$. Однако этим инвариантом можно пренебречь, поскольку в $\Phi_{1/2}$ уже есть анизотропный инвариант $\alpha'_2 \rho^4 \cos 4\varphi$ более низкой степени по ρ . Для фазы $C_{1/3}$ ($l = 3$) в потенциале $\Phi_{1/3}$ следует учитывать инвариант $\gamma\rho^6$ и потребовать выполнения неравенства $\gamma - |\alpha'_3| \geq 0$. Очевидно, что инвариант $\gamma\rho^6$ нужно учитывать во всех потенциалах (что и было сделано).

В дальнейшем оказывается удобным использовать переменные ϕ, R и параметры $A, B, Q_L, Q, D_l, D_0, D, A_l, A_\gamma$:

$$\begin{aligned} \Phi &= \phi\Phi_0, \quad \rho = RR_0, \quad \zeta = RR_0, \\ \Phi_0 &= (\tau Q^6)^2/\beta, \quad R_0^2 = \tau Q^6/\beta, \quad a = -A\tau Q^6, \\ b &= BQ, \quad q_L = Q_L Q, \quad q_{m/l} = Q_l Q, \\ \Delta_{m/l} &= D_l \tau Q^6, \quad \Delta_0 = D_0 \tau Q^6, \quad \delta = D\tau Q^4, \\ |\alpha'_l| &= (2\beta A_l)^{l-1}/(\tau Q^6)^{l-2}, \quad |\alpha'_2| = 2\beta A_2, \\ |\alpha'_3| &= (2\beta A_3)^2/\tau Q^6, \quad \gamma = (2\beta A_\gamma)^2/\tau Q^6. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь Q — число, вводимое для меньшего разброса в задаваемых численных значениях параметров Q_L, A_l, A_γ (для всех рассматриваемых кристаллов

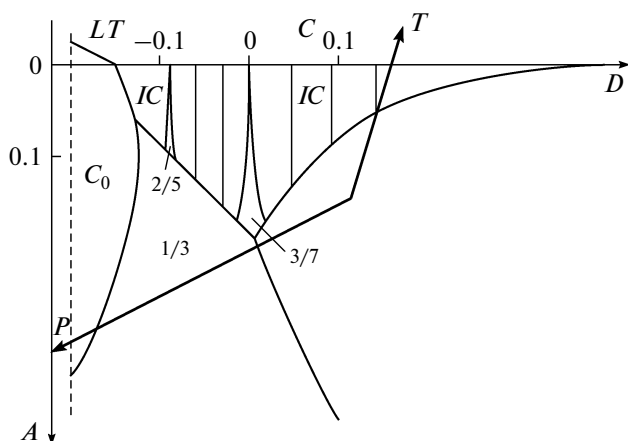


Рис. 2. Фазовая D – A -диаграмма для кристалла $TMA-MnCl_4$.

выбрано $Q = 0.5$). Для удобства знак A берется противоположным знаком a .

Термодинамические потенциалы (6)–(8) в обозначениях (9) принимают вид:

$$\phi_{IC} = -AR^2 + R^4 + 4A_\gamma^2 R^6,$$

$$\phi_{m/l} = -(A - D_l)R^2 + R^4 + 4A_\gamma^2 R^6 - (2A_l)^{l-1} R^{2l}, \quad (10)$$

$$\phi_0 = -(A - D_0)R^2 + (2/3)R^4 + (8/5)A_\gamma^2 R^6.$$

Варьируя потенциалы (10) по переменной R , получим:

$$\phi_{IC} = -(1/6^3 A_\gamma^4) \{ [1 + 12A_\gamma^2 A]^{3/2} - [1 + 18A_\gamma^2 A] \},$$

$$\phi_0 = -(1/0.54 \times 6^3 A_\gamma^4) \{ [1 + 0.9 \times 12A_\gamma^2 (A - D_0)]^{3/2} - [1 + 0.9 \times 18A_\gamma^2 (A - D_0)] \},$$

$$\phi_{1/2} = -(1/6^3 A_\gamma^4) \{ [(1 - 2A_2)^2 + 12A_\gamma^2 (A - D_2)]^{3/2} - (1 - 2A_2)[(1 - 2A_2)^2 + 18A_\gamma^2 (A - D_2)] \},$$

$$(2A_2 \geq 1),$$

$$\phi_{1/3} = -[1/6^3 (A_\gamma^2 - A_3^2)^2] \times$$

$$\times \{ [1 + 12(A_\gamma^2 - A_3^2)(A - D_3)]^{3/2} - [1 + 18(A_\gamma^2 - A_3^2)(A - D_3)] \},$$

$$(A_\gamma^2 - A_3^2 \geq 0),$$

$$\phi_{m/l} = -(1/6^3 A_\gamma^4) \{ [1 + 12A_\gamma^2 (A - D_l)]^{3/2} - [1 + 18A_\gamma^2 (A - D_l)] \} -$$

$$-(1/2A_l) \{ (A_l/6A_\gamma^2) [1 + 12A_\gamma^2 (A - D_l)]^{1/2} - 1 \}^l,$$

$$(l > 3).$$

В выражении для $\phi_{m/l}$ ($l > 3$) второе слагаемое предполагается малым по сравнению с первым (условие слабой анизотропии), по нему проводится разложение.

ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ФАЗАМИ

Приравнивая потенциалы (11) друг к другу, получим выражения для границ между фазами. Поскольку потенциал C -фазы $\Phi_C = 0$, то для границ $C-IC$ и $C-C_0$ получаются простые выражения соответственно

$$A = 0, \quad A = D_0. \quad (12)$$

Выражения для других границ приводить не имеет смысла: это сведется лишь к многократному переписыванию потенциалов (11), приравненных друг к другу (сократится лишь общий множитель 6^3 , а также A_γ^4 – кроме границ с фазой $C_{1/3}$). В дальнейшем будем ссылаться на потенциалы (11) как на выражения для границ между фазами.

Заметим, что три границы $C-IC$, $C-C_0$ и $IC-C_0$ сходятся в одной точке, названной LT -точкой. Также пересекаются в одной точке (как и должно быть) три другие границы $IC-C_{1/3}$, $IC-C_0$ и $C_{1/3}-C_0$. LT -точке отвечают значения

$$A = 0, \quad B = Q_L, \quad D_0 = 0, \quad D = -Q_L^4. \quad (13)$$

Приведем еще выраженные через B^2 величины D , D_0 , D_l , D_2 , D_3 , которые входят в потенциалы (11). Согласно (4) и (9):

$$D = B^2(3B^2 - 4Q_L^2), \quad D_0 = 2B^4(B^2 - Q_L^2),$$

$$D_l = (B^2 - Q_l^2)^2 [2(B^2 - Q_L^2) + Q_l^2], \quad (14)$$

$$D_2 = (B^2 - 1)^2 [2(B^2 - Q_L^2) + 1],$$

$$D_3 = (B^2 - 4/9)^2 [2(B^2 - Q_L^2) + 4/9].$$

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Выражения (11), (12) для границ между фазами позволяют строить теоретические фазовые диаграммы. Для этого, прежде всего, нужно выбрать на плоскости оси координат. В качестве оси абсцисс оказывается удобным выбрать величину D , а оси ординат – величину A , (9). При значении $A = 0$ осуществляется ФП второго рода из C в IC -фазу. Общий характер D – A -диаграммы можно видеть на рис. 2. Численное значение величины A_l для каждой $C_{m/l}$ -фазы определяет ее относительную ширину на диаграмме. Численное значение величины Q_L определяет положение LT -точки относительно других реперных точек на оси D . Для построения D – A -диаграммы для каждого конкретного кристалла задаем последовательно значения B^2 . Из (14) определяем значения D , D_0 , D_l , которые входят в (11). Из (11) методом последовательных приближений находим соответствующие значения A . Строим по точкам фазовую D – A -диаграмму.

Подчеркнем, что эта диаграмма является результатом рассматриваемой методики. На ней есть все фазы, наблюдаемые в эксперименте. Но главное – есть тройная LT -точка, появление ко-

торой обусловлено зависимостью коэффициента упругости мягкой оптической ветви по типу (3), более сложному, чем (1) и (2). При значениях q , меньших q_{LT} , на фазовых диаграммах IC -фаза отсутствует.

Для того чтобы провести сравнение с экспериментом, надо из $D-A$ -диаграммы получить $T-P$ -диаграмму. Очевидно, что координаты минимума мягкой оптической ветви (в произвольной точке зоны Бриллюэна) a и b , (4), или A и B , (9), а следовательно, и D , (14), зависят от T и P . Предполагая простейшую линейную зависимость D и A от T и P . Тогда оси T и P на $D-A$ -диаграмме – прямые линии. Их ориентация выбирается так, чтобы оси T и P пересекали те же фазы, что и на экспериментальной $T-P$ -диаграмме. Теперь, исходя из $D-A$ -диаграммы, строим теоретическую $T-P$ -диаграмму.

Заметим, что $D-A$ -диаграмма ограничена слева значением $D = -(4/3)Q_L^4$. При меньших значениях D величина B , как следует из (14), становится комплексной. Выше это отмечалось для значения δ и величины b ((4) и рис. 1). Теоретический подход, основанный на использовании соотношения (4), становится неприменимым при $D < -(4/3)Q_L^4$.

Ниже будут последовательно построены теоретические $T-P$ -диаграммы для трех кристаллов из ТМА-семейства ($MnCl$, $CuBr$, ZnI), фазовые диаграммы для которых имеют принципиальные различия. Затем проведено их сравнение с экспериментальными диаграммами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛА ТМА– $MnCl_4$

Экспериментальные фазовые $T-P$ -диаграммы для кристалла ТМА– $MnCl_4$ [8] (также диаграммы в [9–11]) представлены на рис. 3а. Пр. гр. исходной C -фазы – D_{2h}^{16} или $Pm\bar{c}n$ (в установке bca , обычной для ТМА-кристаллов). Вектор модуляции IC -фазы $q_z = qc^*$. Пр. гр. соразмерных фаз следующие: C_0 -фазы $C_{2h}^5(P12_1/c1)$, $C_{1/3}$ -фазы $C_{2h}^5(P112_1/n)$, $C_{2/5}$ -фазы $C_{2v}^9(P2_1cn)$, $C_{3/7}$ -фазы $D_2^4(P2_12_12_1)$ и $C_{1/2}$ -фазы $C_{2h}^5(P2_1/c11)$ (обзоры [5, 6] и цитируемая в них литература). Перечисленные группы симметрии находятся в согласии с утверждением, что все фазы продуцируются одной мягкой оптической ветвью спектра нормальных колебаний кристалла.

Для построения теоретической фазовой $D-A$ -диаграммы были выбраны следующие значения параметров:

$$Q_L^2 = 0.55, \quad 2A_2 = 0.75, \quad A_7 = A_3 = 1, \quad (15)$$

$$A_5 = 0.5, \quad A_7 = 1.$$

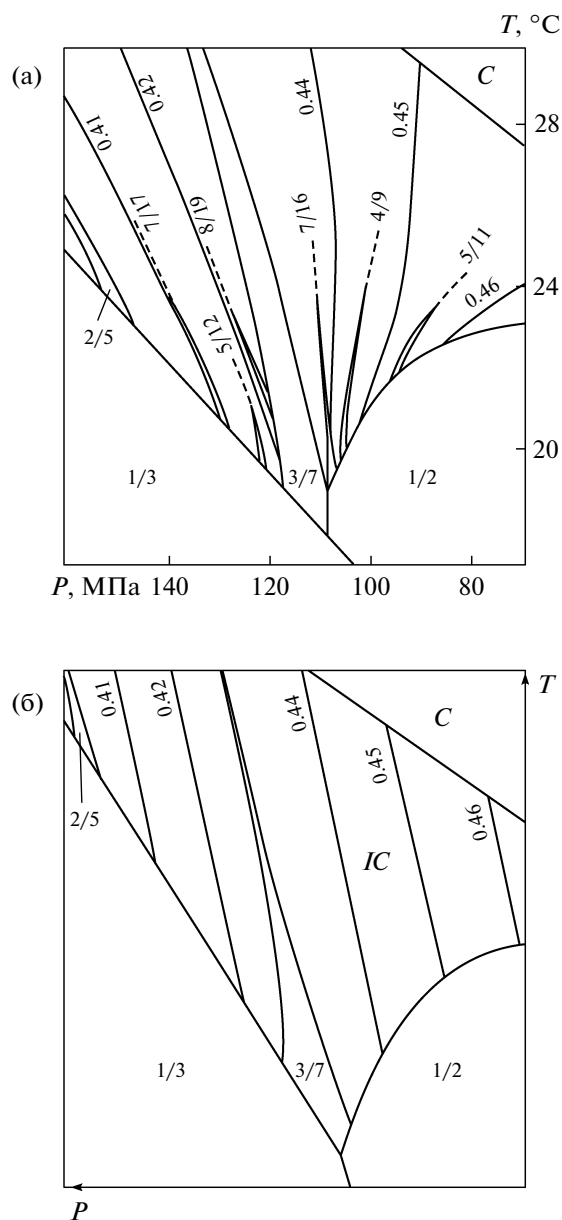


Рис. 3. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) фазовая $T-P$ -диаграмма для кристалла ТМА– $MnCl_4$.

Они взяты с точностью до одной–двух значащих цифр. Принято упрощающее расчёты предположение $A_7 = A_3$. Построенная с использованием (11)–(14) $D-A$ -диаграмма [12] представлена на рис. 2. Прямые линии проведены при тех D , которые отвечают значениям, указанным на линиях рис. 3а.

На $D-A$ -диаграмме рис. 2 ориентация осей T и P определяется значениями $ctg TD = 0.3$, $ctg PA = 0.5$ (тоже с точностью до одного знака). Построенная на основе такого выбора теоретическая $T-P$ -диаграмма [12] представлена на рис. 3б. Сравнивая теоретическую и экспериментальную

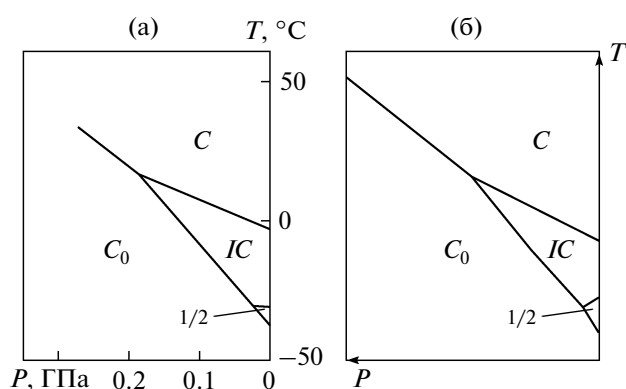


Рис. 4. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) фазовая T - P -диаграмма для кристалла ТМА- CuBr_4 .

диаграммы (рис. 3а, 3б), можно видеть их неплохое соответствие друг другу, особенно, если принять во внимание приближения и предположения, сделанные при конструировании теоретических диаграмм (далее).

Подчеркнем, что экспериментальная фазовая T - P -диаграмма содержит большую информацию о кристалле. Сравнивая теоретическую T - P -диаграмму с экспериментальной, можно оценивать коэффициенты термодинамического потенциала для данного кристалла. Результаты, основанные на таком сравнении, представлены для кристалла VCCD в [3, 4]. Заметим, что для этого кристалла $C_{m/l}$ -фаза с $m/l = 4/15$ была обнаружена в эксперименте только после того, как она была приведена на теоретической фазовой T - E -диаграмме с указанием ее пространственной группы (фаза полярная и с ростом E ее фазовое пространство увеличивается). Оба эти примера говорят о плодотворности рассматриваемого теоретического подхода к кристаллам со множественными ФП, включающими несоразмерную фазу.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛА ТМА- CuBr_4

Экспериментальная фазовая T - P -диаграмма для кристалла ТМА- CuBr_4 [13] (также диаграммы для дейтерированного соединения [14]) представлена на рис. 4а. Пр. гр. исходной C -фазы D_{2h}^{16} или $Pm\bar{c}n$ (в установке bca , обычной для ТМА-кристаллов). Вектор модуляции IC -фазы $\mathbf{q}_y = qb^*$. Пр. гр. соразмерных фаз C_0 и $C_{1/2}$ соответственно C_{2h}^5 ($P12_1/c1$) и C_{2v}^5 ($Pbc2_1$) [15]. Отличительной особенностью фазовой диаграммы на рис. 4а является отсутствие $C_{1/3}$ -фазы. Это позволяет пренебречь инвариантом $\gamma\bar{r}^6$ в термодинамических потенциалах ((5)–(8) и последующий текст). В

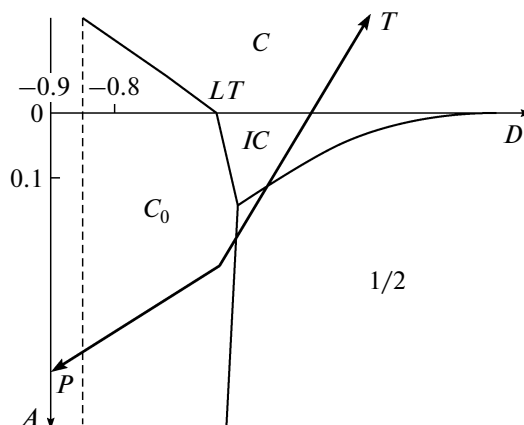


Рис. 5. Фазовая D - A -диаграмма для кристалла ТМА- CuBr_4 .

результате существенно упрощаются выражения (11) для потенциалов. Полагая $\gamma = 0$ из (11) получим значения потенциалов для всех фаз, встречающихся на рис. 4а:

$$\begin{aligned} \Phi_C = 0, \quad \Phi_{IC} = -\frac{1}{4}A^2, \quad \Phi_0 = -\frac{3}{8}(A - D_0)^2, \\ \Phi_{1/2} = -\frac{1}{4} \frac{(A - D_2)^2}{1 - 2A_2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Приравняв потенциалы (16) друг к другу, получим выражения для границ между фазами. Для границ C - IC и C - C_0 они приведены в (12). Для границ IC - C_0 , IC - $C_{1/2}$ и C_0 - $C_{1/2}$ соответственно получим:

$$\begin{aligned} A = c_0 D_0, \quad A = c_2 D_2, \\ A = (c_2 - c_0)^{-1} [c_0(c_2 - 1)D_0 - c_2(c_0 - 1)D_2], \\ c_0 = 3 + 6^{1/2}, \quad c_2 = (2A_2)^{-1} [1 + (1 - 2A_2)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Выбрав значения параметров $Q_L^2 = 0.8$ и $A_2 = 0.2$, строим фазовую D - A -диаграмму [16]. Она представлена на рис. 5. Ориентация осей T и P , показанных на D - A -диаграмме, определяется значениями $\text{ctg } TD = \text{ctg } PA = 0.6$. Заметим, что все значения берутся с точностью до одного знака.

На рис. 4б представлена полученная на основе рис. 5 теоретическая T - P -диаграмма [16]. Сравнивая рис. 4а и 4б, можно видеть их удовлетворительное согласие.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛА ТМА- ZnI_4

Экспериментальная фазовая T - P -диаграмма для кристалла ТМА- ZnI_4 [17] представлена на рис. 6а. Пр. гр. фаз C_1 , C_0 и $C_{1/2}$ такие же, как для кристалла ТМА- CuBr_4 .

Отличительной особенностью диаграммы на рис. 6а является отсутствие несоразмерной IC -

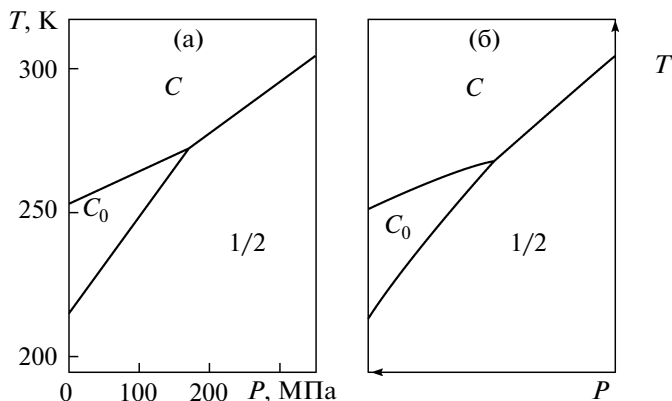


Рис. 6. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) фазовая T - P -диаграмма для кристалла ТМА- ZnI_4 .

фазы, которая наблюдается на экспериментальных T - P -диаграммах для всех кристаллов из семейства ТМА. Кроме того, на диаграмме рис. 6а присутствует тройная точка между фазами C_1 , C_0 , $C_{1/2}$, наблюдаемая, по-видимому, впервые.

Обе эти особенности фазовой диаграммы можно объяснить при условии, что ФП C - $C_{1/2}$ является переходом первого рода. Из экспериментально измеренной зависимости диэлектрической постоянной от температуры следует, что ФП C - $C_{1/2}$ и C_0 - $C_{1/2}$ – первого рода, а переход C - C_0 – второго рода [17].

Используя (11), выпишем явные выражения для границ между фазами C_1 , C_0 , $C_{1/2}$. Для границы C - C_0 имеем: $A = D_0$ (12). Для границы C_0 - $C_{1/2}$ получим:

$$\begin{aligned}
 & [1 + 10.8A_\gamma^2 (A - D_0)]^{3/2} - [1 + 16.2A_\gamma^2 (A - D_0)] = \\
 & = 0.54\{[(1 - 2A_2)^2 + 12A_\gamma^2 (A - D_2)]^{3/2} - \\
 & - (1 - 2A_2)[(1 - 2A_2)^2 + 18A_\gamma^2 (A - D_2)]\}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Для границы C - $C_{1/2}$ получим:

$$A = D_2 - (1 - 2A_2)^2 / 16A_\gamma^2. \quad (19)$$

При построении D - A -диаграммы используем следующие значения параметров: $Q_L^2 = 0.9$, $A_2 = 0.7$, $A_\gamma = 0.4$. Построенная с использованием выражений (12), (18), (19) для границ между фазами теоретическая D - A -диаграмма [18] представлена на рис. 7. Штриховой линией $A = 0$ показана граница между фазами C и IC , которая существовала бы при условии, что все ФП были второго рода. Пересечение фазовых границ C - C_0 и C - $C_{1/2}$ препятствует появлению IC -фазы на диаграмме. Такое пересечение – следствие того, что ФП C - $C_{1/2}$ является переходом первого рода. Продолжение двух линий ФП C - C_0 и C - $C_{1/2}$ до их пересечения с линией $A = 0$ показано точечными линиями.

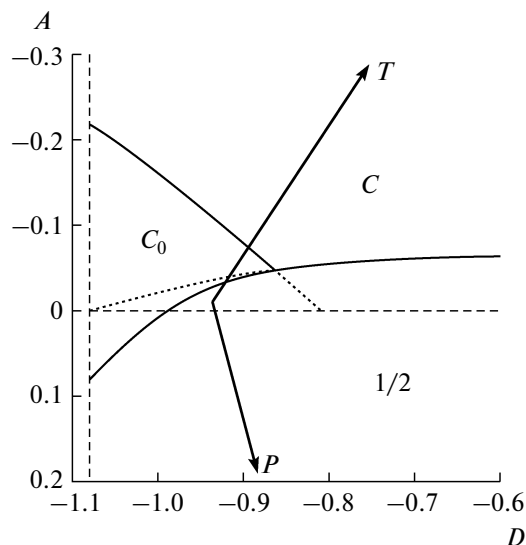


Рис. 7. Фазовая D - A -диаграмма для кристалла ТМА- ZnI_4 .

На рис. 6б представлена теоретическая фазовая T - P -диаграмма [18], полученная на основании рис. 7 с выбранными на нем ориентациями осей T и P . Из сравнения теоретической и экспериментальной (рис. 6а, 6б) фазовых T - P -диаграмм следует их удовлетворительное согласие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим приближения и предположения, которые были сделаны при построении теоретических фазовых диаграмм D - A и T - P .

Исходная теоретическая диаграмма строится на плоскости двух коэффициентов термодинамического потенциала D и A . Предполагается, что эти коэффициенты зависят от T и P линейно. Остальные величины: Q_L , A_γ , A_l – считаются постоянными.

Для IC -фазы используется одногармоническое приближение. Для соразмерных $C_{m/l}$ -фаз (кроме $C_{1/2}$ и $C_{1/3}$) используется приближение слабой анизотропии, что позволяет получить явные выражения для термодинамических потенциалов, а следовательно, и для границ между фазами. При построении диаграмм численные значения параметров берутся с точностью до одного знака, используется упрощающее предположение $A_\gamma = A_3$.

Перечисленные приближения и предположения не помешали получить в целом удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными фазовыми T - P -диаграммами для ряда кристаллов из семейства ТМА. При этом в рассматриваемой феноменологической модели

используется небольшое число параметров: Q_L , определяющий положение LT -точки, и по одному для каждой $C_{m/\Gamma}$ -фазы параметру A_I , определяющему относительную ширину $C_{m/\Gamma}$ -фазы вдоль оси D (при заданном A).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что феноменологический подход к структурным фазовым переходам, который обычно хорошо оправдывается, оказывается адекватным экспериментальным данным и в случае сложных фазовых диаграмм, на которых наряду с исходной и несоразмерной фазами существует большое число соразмерных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 616 с.
2. Sannikov D.G., Shaack G. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 1803.
3. Sannikov D.G., Shaack G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 8313.
4. Санников Д.Г. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 1. С. 158.
5. Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. P. 269.
6. Cummins H.Z. // Phys. Rep. 1990. V. 185. P. 211.
7. Санников Д.Г. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. С. 2189.
8. Shimomura S., Hamaya N., Fujii Y. // Phys. Rev. B. 1998. V. 53. P. 8975.
9. Gesi K., Ozawa K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 627.
10. Hamaya N., Fujii Y., Shimomura Y. et al. // Solid State Commun. 1988. V. 67. P. 329.
11. Hamaya N., Shimomura S., Fujii Y. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 3387.
12. Sannikov D.G., Kessenikh G.A., Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 1435.
13. Gesi K., Ozawa K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 2205.
14. Gesi K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 2534.
15. Hasebe K., Mashiyama H., Tanisaki S. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 1045.
16. Sannikov D.G., Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 1698.
17. Gesi K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. P. 1532.
18. Sannikov D.G., Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jpn. 2003. V. 72. P. 1423.