

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛА
[N(CD₃)₄]₂ZnCl₄

© 2013 г. Д. Г. Санников

Институт кристаллографии РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 25.12.2012 г.

Построена теоретическая фазовая диаграмма кристалла [N(CD₃)₄]₂ZnCl₄ на плоскости двух коэффициентов термодинамического потенциала. На диаграмме выбрана ориентация осей температуры T и давления P . На основе первой диаграммы строится вторая теоретическая фазовая T – P -диаграмма, продолженная в область слабых отрицательных давлений для недеитерированного кристалла [N(CH₃)₄]₂ZnCl₄. Предполагается, что эту область можно будет наблюдать для дейтерированного кристалла [N(CD₃)₄]₂ZnCl₄.

DOI: 10.7868/S0023476113060209

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФАЗОВАЯ
ДИАГРАММА ДЛЯ КРИСТАЛЛА
[N(CH₃)₄]₂ZnCl₄

На рис. 1 представлена экспериментальная фазовая диаграмма T – P (температура–давление) для кристалла [N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ [1]. Этот кристалл принадлежит к многочисленному и хорошо изученному семейству соединений TMA₂X₄Y₄, где TMA – тетраметиламмоний [N(CH₃)₄], X – двухвалентный металл (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), Y – галоген (Cl, Br, I), H может быть заменено на D [2, 3].

На T – P -диаграмме рис. 1 наблюдаются следующие фазы. Исходная фаза C симметрии D_{2h}^{16} или $Pm\bar{c}n$ в обычной для TMA-кристаллов установке bca . Несоразмерная IC -фаза с модулирующим вектором $q_z = q_c^*$. Соразмерная фаза C_0 с $q = 0$, т.е. имеющая ту же элементарную ячейку, что и C -фаза симметрии $C_{2h}^5 = P12_1/c1$. Соразмерная фаза C_5 с $q = 2/5$ симметрии $C_{2v}^9 = P2_1cn$. Две соразмерные фазы C_3 с $q = 1/3$: C_3' симметрии $C_{2h}^5 (P112_1/n)$ и C_3'' симметрии $D_2^4 (P2_12_12_1)$. Все перечисленные группы симметрии соразмерных фаз являются подгруппами группы симметрии исходной C -фазы по ее двумерному представлению B_{2g} .

Особенностью фазовой диаграммы рис. 1 является то, что на ней существуют две C_3 -фазы, C_3' и C_3'' , разделенные C_0 -фазой, с разными группами симметрии, не являющимися подгруппами друг друга.

Естественно предположить, что если продвигаться в область отрицательных давлений на рис. 1, то линии, разделяющие фазы C_3' , C_3'' и C_0 , должны слиться и продолжиться линией фазовых переходов (ФП) первого рода между фазами C_3' и

C_3'' . Эту область отрицательных давлений можно будет наблюдать в дейтерированном d -кристалле TMA₂ZnCl₄, поскольку значение $P = 0$ в d -кристалле сдвинуто по отношению к h -кристаллу в сторону больших значений q [2].

Цель настоящей работы – построение T – P -диаграммы с областью отрицательных давлений. При этом будет использоваться методика построения теоретических фазовых диаграмм, разработанная в [4].

МЯГКАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ВЕТВЬ СПЕКТРА
НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА

Мягкая оптическая ветвь спектра нормальных колебаний кристалла для всех TMA-кристаллов представима в виде

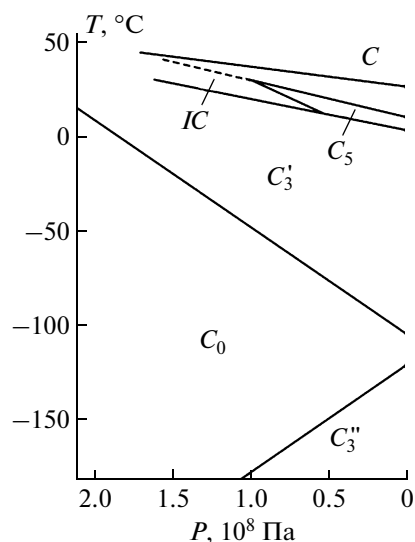


Рис. 1. Экспериментальная фазовая T – P -диаграмма для кристалла [N(CH₃)₄]₂ZnCl₄ [1].

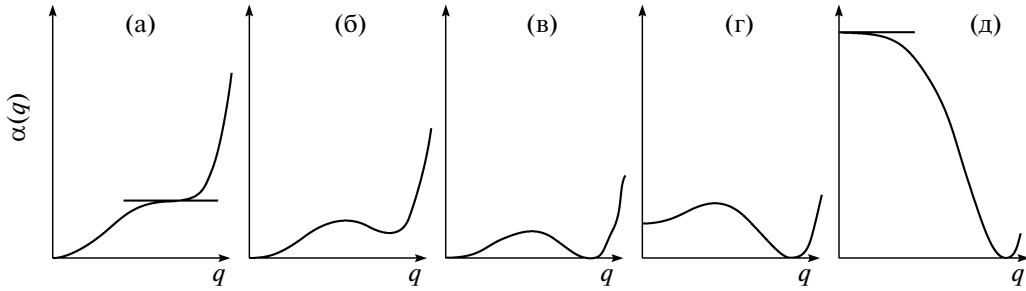


Рис. 2. Зависимость коэффициента упругости $\alpha(q)$ мягкой оптической ветви от безразмерного волнового числа q при различных значениях коэффициента δ : $\delta = -\kappa^2/3\tau$ (а), $-\kappa^2/3\tau < \delta < -\kappa^2/4\tau$ (б), $\delta = -\kappa^2/4\tau$ (в), $-\kappa^2/4\tau < \delta < 0$ (г),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

$$\alpha(q) = \alpha - \delta q^2 - \kappa q^4 + \tau q^6, \quad \kappa > 0, \quad \tau > 0. \quad (1)$$

Эта ветвь имеет два минимума в определенном диапазоне значений коэффициента δ ($-\kappa^2/3\tau < \delta < 0$). Один – в произвольной точке зоны Бриллюэна, определяющий ФП из исходной C в несоизмерную IC -фазу. Другой – в точке $q = 0$, определяющий ФП из исходной C в соизмерную C_0 -фазу.

На рис. 2 представлена зависимость $\alpha(q)$ (1) при различных значениях коэффициента δ . При значении $\delta = -\kappa^2/3\tau$ исчезает минимум в произвольной точке зоны Бриллюэна (на рис. 2а 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 значениях $0 < \delta$ вплоть до значения δ , 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 фазовых переходов $C-IC$, $C-C_0$, C_0-IC . Назовем ее LT -точкой (*Lifshitz-type*). По своим свойствам она отличается от L -точки (*Lifshitz*). Все зависимости на рис. 2 отвечают значению α , при котором происходит ФП.

Зависимость (1) целесообразно переписать в виде

$$\alpha(q) = a + \Delta(q), \quad (2)$$

$$\Delta(q) = \tau(b^2 - q^2)^2[2(b^2 - q_L^2) + q^2], \quad \alpha(b) = a.$$

Здесь введены координаты a и b мягкой моды в произвольной точке зоны Бриллюэна. Удобно также ввести обозначения $\Delta_{m/l}$, Δ_0 , q_L^2 , а также выразить коэффициент δ через b^2 и q_L^2 :

$$\alpha(q_{m/l}) = a + \Delta_{m/l}, \quad \Delta_{m/l} \equiv \Delta(q_{m/l}), \quad (3)$$

$$\alpha(0) = \alpha = a + \Delta_0, \quad \Delta_0 \equiv \Delta(0),$$

$$q_L^2 = \kappa/2\tau, \quad \delta = \tau b^2(3b^2 - 4q_L^2).$$

Отметим, что величина q_L^2 определяет положение LT -точки относительно других реперных точек на фазовой диаграмме (на оси D).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Мягкая оптическая ветвь, определяемая формулами (1) или (2), 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

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

где $\alpha(q)$ берется по формуле (1) или (2) (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

$$\Phi_{IC} = \alpha(b)\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6; \quad \alpha(b) = a. \quad (5)$$

Минимизируя потенциал (4) 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 соизмерной фазы C_l для обоих решений приобретает вид

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

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

$$\Phi_0 = \alpha\zeta^2 + (2/3)\beta\zeta^4 + (2/5)\gamma\zeta^6. \quad (7)$$

Параметр порядка ζ в этом случае однокомпонентный. Численные множители при коэффициентах β и γ связаны именно с этим обстоятельством. Подробный вывод выражения (7), исходя из требования его согласованности с выражениями (5) и (6), можно найти, например, в [5]. Потенциал исходной C -фазы $\Phi_C = 0$.

В дальнейшем оказывается удобным использовать следующие безразмерные переменные ϕ , R и параметры A , B , Q_L , Q_L , D_l , D_0 , D , A_l , A_l :

$$\begin{aligned} \Phi &= \phi F_0, \quad \rho = RR_0, \quad \zeta = RR_0, \\ F_0 &= (\tau Q^6)^2 / \beta, \quad R_0^2 = \tau Q^6 / \beta, \quad a = -A\tau Q^6, \\ b &= BQ, \quad q_L = Q_L Q, \quad q_{m/l} = Q_l Q, \\ \Delta_{m/l} &= D_l \tau Q^6, \quad \Delta_0 = D_0 \tau Q^6, \quad \delta = D\tau Q^4, \\ |\alpha_l| &= (2\beta A_l)^{l-1} / (\tau Q^6)^{l-2}, \quad |\alpha_3| = (2\beta A_3)^2 / \tau Q^6, \\ \gamma &= (2\beta A_l)^2 / \tau Q^6. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $Q = 0.5$ – число, вводимое для меньшего разброса в задаваемых численных значениях параметров. Для удобства знак A берется противоположным знаком a (фазовая D – A -диаграмма).

Термодинамические потенциалы (5)–(7) в обозначениях (8) принимают более простой вид

$$\begin{aligned} \phi_{IC} &= -AR^2 + R^4 + 4A_l^2 R^6, \\ \phi_{m/l} &= -(A - D_l)R^2 + R^4 + 4A_l^2 R^6 - (2A_l)^{l-1} R^{2l}, \\ \phi_0 &= -(A - D_0)R^2 + (2/3)R^4 + (8/5)A_l^2 R^6. \end{aligned} \quad (9)$$

Варьируя потенциалы (9) по переменной R и тем самым исключая ее, получим

$$\begin{aligned} \phi_{IC} &= -(1/6^3 A_l^4) \{ [1 + 12A_l^2 A]^{3/2} - [1 + 18A_l^2 A] \}, \\ \phi_0 &= -(1/0.54 \times 6^3 A_l^4) \times \\ &\times \{ [1 + 0.9 \times 12A_l^2 (A - D_0)]^{3/2} - \\ &- [1 + 0.9 \times 18A_l^2 (A - D_0)] \}, \\ \phi_{1/3} &= -(1/6^3 (A_l^2 - A_3^2)) \times \\ &\times \{ [1 + 12(A_l^2 - A_3^2)(A - D_3)]^{3/2} - \\ &- [1 + 18(A_l^2 - A_3^2)(A - D_3)] \}, \quad (A_l^2 - A_3^2 > 0), \\ \phi_{1/3} &= -(1/6^3) 54(A - D_3)^2, \quad (A_l^2 = A_3^2), \\ \phi_{m/l} &= -(1/6^3 A_l^4) \{ [1 + 12A_l^2 (A - D_l)]^{3/2} - \\ &- [1 + 18A_l^2 (A - D_l)] \} - (1/2A_l) [A_l / 6A_l^2]^l \times \\ &\times \{ [1 + 12A_l^2 (A - D_l)]^{1/2} - 1 \}^l, \quad (l > 3). \end{aligned} \quad (10)$$

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 (10) 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

$$A = 0, \quad A = D_0. \quad (11)$$

Выражения для других границ приводить не имеет смысла: это сведется лишь к многократному переписыванию потенциалов (10), приравненных друг к другу (сократится лишь общий множитель 6^3 , а также A_l^4 – кроме границ с фазой C_3). В дальнейшем будем ссылаться на потенциалы (10) как на выражения для границ между фазами.

Отметим, 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_3 , IC – C_0 и C_3 – C_0 . LT -точке отвечают значения

$$A = 0, \quad B^2 = Q_L^2, \quad D_0 = 0, \quad D = -Q_L^4. \quad (12)$$

Приведем еще выраженные через B^2 величины D , D_0 , D_l , D_3 , которые входят в потенциалы (10). Согласно (2), (3) и (8):

$$\begin{aligned} D &= B^2(3B^2 - 4Q_L^2), \quad D_0 = 2B^4(B^2 - Q_L^2), \\ D_l &= (B^2 - Q_l^2)^2 [2(B^2 - Q_l^2) + Q_l^2], \\ D_3 &= (B^2 - 4/9)^2 [2(B^2 - Q_L^2) + 4/9]. \end{aligned} \quad (13)$$

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФАЗОВАЯ D – A -ДИАГРАММА

Выражения (11), (12) для границ между разными фазами позволяют строить теоретические фазовые диаграммы. Сначала будет построена фазовая диаграмма на плоскости двух коэффициентов термодинамического потенциала A и D (8). В качестве оси абсцисс удобно выбрать коэффициент D , а оси ординат – коэффициент A . При значении $A = 0$ осуществляется ФП второго рода из C в IC -фазу.

Выбираем простейшие значения задаваемых параметров (далее обсуждается выбор значений A_l и A_3): $Q_L^2 = 0.5$ [4],

$$A_l = A_3 = A_5 = 1. \quad (14)$$

Численное значение величины A_l для каждой C_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 задаем последовательно различные значения B^2 . Из (13) определяем соответствующие значения D , D_0 , D_l , которые входят в (10). Из (10) методом последовательных приближений находим значения A . Метод состоит в том, что для выбранного значения B^2 задается приблизительно ожидаемое значение A . Подставляем его в уравнение равенства двух потенциалов (10), левая и правая части которого, очевидно, не равны друг другу. Уточняем задаваемое значение A и так до тех пор, пока не

разные попытки улучшить согласие. Бралась другие масштабы вдоль оси D : $600D$, $800D$. Менялись на рис. 3 ориентации осей T и P . Наиболее существенным оказалось изменение по сравнению с (14) значений A_γ и A_β . Они брались разными по величине, меньшими и большими (незначительно). Но все это не помогло получить лучшего согласия рис. 1 и 5, в особенности это касается ширины IC -фазы.

Для того чтобы сузить IC -фазу на D - A -диаграмме рис. 3, нужно взять значения A_γ и A_β большими, чем (14). Во сколько раз они будут больше, во столько раз приблизительно сузится IC -фаза. Однако брать слишком большие значения A_γ и A_β нельзя из-за ограничения применимости рассматриваемого подхода. Уже при небольшом увеличении, например $A_\gamma = A_\beta = 2$, граница C_0 - C_3 упирается в пунктирную линию, т.е. в запретную зону, при значении $200A = 52$, вместо $200A = 131$ при $A_\gamma = A_\beta = 1$ (14). При столь малом значении A не удастся выделить фрагмент фазовой диаграммы, сопоставимый с рис. 1. Можно сказать, что лучшего согласия верхней половины рис. 1 и рис. 5 не удастся добиться из-за ограниченности подхода, использующего координаты мягкой моды A и B .

Однако существенно то, что согласие рис. 1 и 5 в нижней их половине можно признать удовлетворительным. Малым горизонтальным прямоугольником справа от основного вертикального прямоугольника на рис. 5 выделена область T - P -диаграммы, которая могла бы наблюдаться в

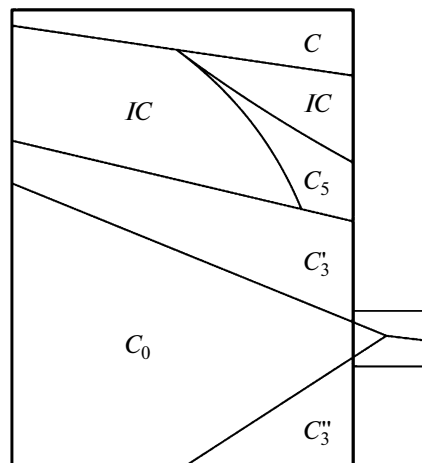


Рис. 5. Теоретическая фазовая T - P -диаграмма, полученная из рис. 4 и приведенная по размерам к T - P -диаграмме рис. 1.

d -кристалле $[\text{N}(\text{CD}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$. Получение этой области и являлось целью данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimizu H., Kokubo N., Yasuda N. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 49. P. 223.
2. Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. P. 269.
3. Cummins H.Z. // Phys. Rep. 1990. V. 185. P. 211.
4. Sannikov D.G., Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. P. 130.
5. Санников Д.Г. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 1. С. 158.