Новая соразмерная фаза на теоретической фазовой диаграмме для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

© Д.Г. Санников, Г.А. Кессених

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 26 июля 2004 г.)

Построена теоретическая фазовая диаграмма на плоскости двух коэффициентов термодинамического потенциала с новой соразмерной фазой, характеризуемой безразмерным волновым числом $q = 2/5$. На основе этой диаграммы получена фазовая диаграмма температура T–давление P. Проведено сравнение с экспериментальной $T-P$-фазовой диаграммой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16104).

1. Термодинамические потенциалы

Фазовая диаграмма температура T–давление P для кристалла $[N(CN_3)_4]_2CuCl_4$ (TMA — CuCl), измеренная методом рассеяния рентгеновских лучей при $T = 22-160°C$, $P = 0.25-0.95$ GPa, приведена в [1]. От ранее полученных фазовых диаграмм [2–4] она отличается присутствием соразмерной фазы $C_{2/5}$ с безразмерным волновым числом $q_{2/5} = 2/5$. Цель данной работы — получить теоретическую $T-P$-фазовую диаграмму с фазой $C_{2/5}$, основываясь на феноменологическом подходе, разработанном в [5,6] (см. также [7,8]). Не повторяя изложения теоретического подхода, начнем с записи термодинамических потенциалов для исходной C (симметрия $Pmcn$), несоразмерной IC и соразменой $C_{m/l}$ фаз, где m/l определяет значение соответствующего волнового числа $q = q_{m/l} = m/l$ ($C_{0/1}$ — фаза с волновым числом $q = 0$),

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

$$\Phi_{m/l} = \alpha(q_{m/l})\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 - \alpha_l'\rho^{2l}\cos 2l\varphi,$$

$$\Phi_{0/l} = \alpha\xi^2 + (2/3)\beta\xi^4 + (2/5)\gamma\xi^6. \quad (1)$$

Потенциал исходной фазы $\Phi_C = 0$. Несмотря на то, что в (1) коэффициент $\beta > 0$, необходимо учитывать инвариант с коэффициентом γ ($\gamma > |\alpha_3'|$), поскольку вдали от перехода $C-IC$ выражение для $\Phi_{1/3}$ становится при $\gamma = 0$ неприменимым. Инвариант с коэффициентом γ необходимо учитывать, очевидно, во всех потенциалах.

Зависимость коэффициента упругости $\alpha(q)$ мягкой оптической ветви от безразмерного волнового числа ($k_z = qc^*$) определяется выражением

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

которое можно переписать в виде

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

$$\alpha(b) = a, \ \alpha(q_{m/l}) = a + \Delta_{m/l}, \ \Delta_{m/l} = \Delta(q_{m/l}), \ \alpha = a + \Delta_0,$$

$$\Delta_0 = \Delta(0), \quad \delta = \tau b^2(3b^2 - 4q_L^2), \quad q_L^2 = \kappa/2\tau, \quad (3)$$

где a и b — координаты минимума мягкой ветви (2) в произвольной точке зоны Бриллюэна.

Варьируя потенциал $\Phi_{m/l}$ в (1) 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 $\Phi_{m/l}$ приобретает для обоих решений вид

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

Удобно перейти к безразмерным переменным ϕ, R и параметрам A, D_0, D_l, B, Q_l, Q_L, D, A_γ, A_3, A_l (Q — число)

$$\Phi = \phi\Phi_0, \quad \rho = RR_0, \quad \xi = RR_0, \quad \Phi_0 = (\tau Q^6)^2/\beta,$$

$$R_0^2 = \tau Q^6/\beta, \quad a = -A\tau Q^6, \quad \Delta_0 = D_0\tau Q^6,$$

$$\Delta_{m/l} = D_l\tau Q^6, \quad b = BQ, \quad q_{m/l} = Q_lQ,$$

$$q_L = Q_LQ, \quad \delta = D\tau Q^4, \quad \gamma = (2\beta A_\gamma)^2/\tau Q^6,$$

$$|\alpha_3'| = (2\beta A_3)^2/\tau Q^6, \quad |\alpha_l'| = (2\beta A_l)^{l-1}/(\tau Q^6)^{l-2}. \quad (5)$$

Термодинамические потенциалы (1) для Φ_{IC}, $\Phi_{0/1}$ и (4) для $\Phi_{m/l}$ приобретают теперь вид

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

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

$$\phi_{0/1} = -(A - D_0)R^2 + (2/3)R^4 + (8/5)A_\gamma^2R^6. \quad (6)$$

Варьируя потенциалы (6) по переменной R, получим

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

$$\phi_{0/1} = -(1/0.54\cdot 6^3 A_\gamma^4)\{[1+0.9\cdot 12A_\gamma^2(A-D_0)]^{3/2} - [1+0.9\cdot 18A_\gamma^2(A-D_0)]\},$$

$$\phi_{1/3} = -[1/6^3(A_\gamma^2-A_3^2)^2]\{[1+12(A_\gamma^2-A_3^2)(A-D_3)]^{3/2} - [1+18(A_\gamma^2-A_3^2)(A-D_3)]\},$$

$$\phi_{m/l} = -(1/6^3 A_\gamma^4)\{[1+12A_\gamma^2(A-D_l)]^{3/2} - [1+18A_\gamma^2(A-D_l)]\} - (1/2A_l)\{(A_l/6A_\gamma^2) \times ([1+12A_\gamma^2(A-D_l)]^{1/2}-1)\}^l, \quad l>3. \qquad (7)$$

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

2. Границы между фазами

Приравнивая потенциалы (7) друг к другу, получим выражения для границ между фазами. Приведем выражения соответственно для границ $C-IC$ и $C-C_{0/1}$, которые имеют простой вид

$$A = 0, \quad A = D_0, \qquad (8)$$

а также выражения для границ $IC-C_{m/l}$ и $C_{m/l}-C_{m'/l'}$ ($l>3$), полученные из (7) при условии, что $D_l \ll A$ (и $D_{l'} \ll A$), которое хорошо выполняется,

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

$$D_l - \{(A_l/6A_\gamma^2)([1+12A_\gamma^2 A]^{1/2}-1)\}^{l-1} = D_{l'} - \{(A_{l'}/6A_\gamma^2)([1+12A_\gamma^2 A]^{1/2}-1)\}^{l'-1}. \qquad (9)$$

Выражения для других границ приводить не имеет смысла, поскольку это сведется к многократному переписыванию потенциалов (7), приравненных друг к другу (всюду сократится лишь общий множитель 6^3). Заметим, что три границы $C-IC$, $C-C_{0/1}$ (8) и $IC-C_{0/1}$ сходятся в одной точке (LT-точка [5]). Также сходятся в одной точке (как это и должно быть) три другие границы: $IC-C_{1/3}$, $IC-C_{0/1}$ и $C_{1/3}-C_{0/1}$.

3. Термодинамические потенциалы и фазовые границы при малых значениях A

При рассмотрении не слишком больших значений A (5), при которых выполняется условие $A_\gamma^2 A \ll 1$, выражения для потенциалов (7) можно упростить

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

$$\phi_{0/1} = -(3/8)(A-D_0)^2[1-(9/5)A_\gamma^2(A-D_0)],$$

$$\phi_{1/3} = -(1/4)(A-D_3)^2[1-2(A_\gamma^2-A_3^2)(A-D_3)],$$

$$\phi_{m/l} = -(1/4)(A-D_l)^2[1-2A_\gamma^2(A-D_l)] - (1/2)A_l^{l-1}(A-D_l)^l[1-3lA_\gamma^2(A-D_l)], \quad (10)$$

где вторые слагаемые в квадратных скобках малы по сравнению с единицей.

Приравнивая потенциалы (10) друг к другу, получим выражения для границ между соответствующими фазами

$$IC-1/3: \quad A_3^2A^2 + 2(A_\gamma^2-A_3^2)D_3A - D_3 - (A_\gamma^2-A_3^2)D_3^2 = 0,$$

$$IC-0/1: \quad A = c_0D_0 - (c_0-1)A_\gamma^2A^2 + (9/10)c_0A_\gamma^2(A-D_0)^2, \quad c_0 \equiv 3+\sqrt{6},$$

$$1/3-0/1: \quad A = c_0D_0 - (c_0-1)D_3 + (9/10)c_0A_\gamma^2(A-D_0)^2 - (c_0-1)(A_\gamma^2-A_3^2)(A-D_3)^2. \qquad (11)$$

Эти выражения можно пытаться и дальше упрощать, используя исходное условие $A_\gamma^2 A \ll 1$. Однако при этом необходимо следить за тем, чтобы три границы (11) по-прежнему сходились в одной точке. Здесь проводить эти упрощения не будем; тем более что все уравнения (11) квадратичны относительно A и, следовательно, легко разрешимы.

Границы $IC-C_{m/l}$ (9) можно представить в виде

$$A = (1/A_l)D_l^{1/(l-1)}\left[1+3A_\gamma^2(1/A_l)D_l^{1/(l-1)}\right]. \qquad (12)$$

4. Фазовые диаграммы

Согласно (3), величины D_0 и D_l (5) выражаются через B^2 следующим образом:

$$D_0 = 2B^4(B^2-Q_L^2),$$

$$D_l = (B^2-Q_L^2)\left[Q_1^2 + 2(B^2-Q_L^2)\right]. \qquad (13)$$

Задавая значения B^2, определяем D_0 и D_l из (13) и A из (7)–(9) или из (11) и (12), что позволяет строить фазовые границы на плоскости D_0-A.

При значении $B^2 = (2/3)Q_L^2$ исчезает минимум мягкой ветви в произвольной точке зоны Бриллюэна. Одновременно теряют смысл величины a и b (A и B). Следовательно, диаграмма D_0-A имеет смысл лишь при значении $D_0 \geq -(2Q_L^2/3)^3$ (см. (13)).

На рис. 1 представлена экспериментальная $T-P$-фазовая диаграмма, полученная при охлаждении [1]. Теоретическая D_0-A-фазовая диаграмма, построенная по формулам (7) и (11), (12), приведена на рис. 2. Для ее построения использовались параметры

$$A_\gamma = A_3 = 0.6, \quad A_8 = 1.5, \quad A_5 = 0.8,$$

$$Q_L^2 = 0.2, \quad Q = 0.5. \qquad (14)$$

Тонкими линиями на рис. 2 показаны границы, построенные по формулам (11), (12), обычными линиями — по формулам (7)–(9). Некоторые границы ($IC-0/1$, $IC-3/8$ и $IC-2/5$) в масштабе рис. 2 не различаются. Другие границы ($IC-1/3$ и в особенности $1/3-0/1$) существенно различаются, и это различие возрастает с ростом A. Заметим, что граница $C_{2/5}-C_{1/3}$ заметно отклоняется от границы $IC-C_{1/3}$ (в отличие от границ $C_{3/8}-C_{1/3}$ и $IC-C_{1/3}$). Чтобы подчеркнуть это отклонение, граница $IC-C_{1/3}$ проведена пунктиром.

При постоении $T-P$-фазовой диаграммы на основе D_0-A-диаграммы предполагаем линейную зависимость коэффициентов D_0 и A от T и P. Тогда оси T и P на рис. 2 будут прямыми линиями. Их позиция и ориентация показаны на рис. 2.

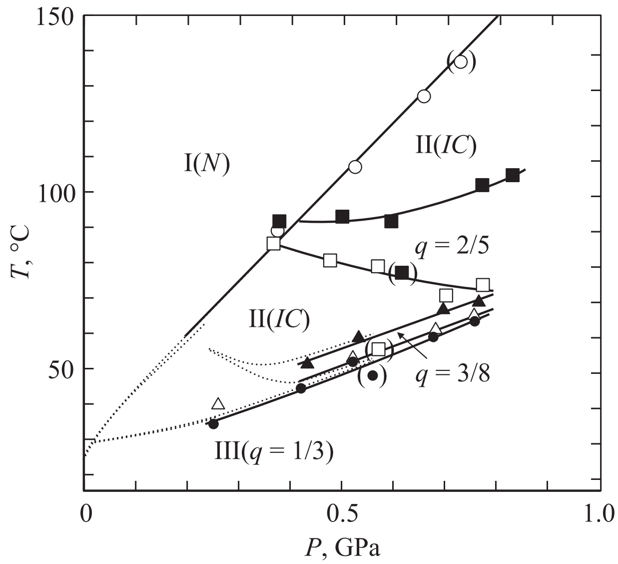

Рис. 1. Экспериментальная $T-P$-фазовая диаграмма, полученная при охлаждении [1]. Пунктиром показаны диаграммы, представленные в [2–4].

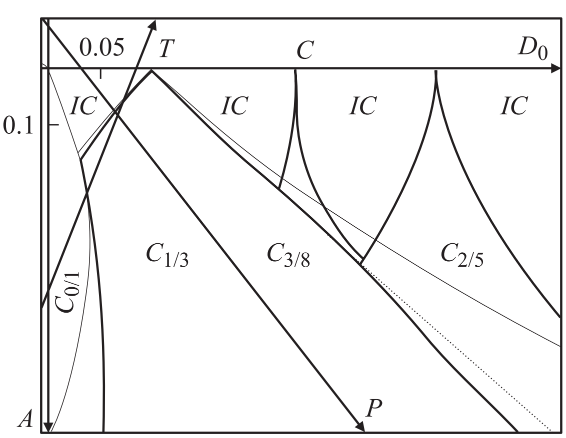

Рис. 2. Теоретическая фазовая диаграмма на плоскости D_0-A. Также показаны оси T и P.

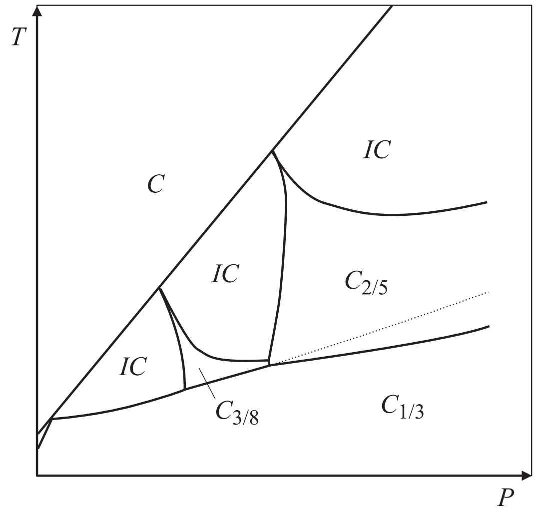

Рис. 3. Теоретическая $T-P$-фазовая диаграмма, полученная на основании D_0-A-диаграммы (рис. 2).

На рис. 3 представлена теоретическая $T-P$-фазовая диаграмма. Между диаграммами на рис. 1 и 3 имеется согласие в области, близкой к фазовому переходу $C-IC$. Однако в области, близкой к фазовому переходу $IC-C_{1/3}$, на рис. 1 (как и на диаграммах в [2–4]) наблюдается сильная нелинейность. На рис. 3 такой нелинейности нет. Возможно, это связано с тем, что для IC-фазы использовалось одногармоническое приближение. Приближения и предположения, сделанные при построении теоретических диаграмм, приведены в [5].

Список литературы

[1] T. Asahi, K. Izutsu. J. Phys. Soc. Jpn. **72**, *2*, 330 (2003).
[2] S. Shimomura, H. Terauchi, N. Hamaya, Y. Fujii. Phys. Rev. B **54**, *10*, 6915 (1996).
[3] K. Gesi. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, *6*, 1963 (1996).
[4] K. Gesi. Кристаллография **44**, 89 (1999).
[5] Д.Г. Санников. ФТТ **42**, *12*, 2213 (2000).
[6] H. Mashiyama, G.A. Kessenikh, D.G. Sannikov. Ferroelectrics **283**, 109 (2003).
[7] D.G. Sannikov, G.A. Kessenikh, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **69**, *1*, 130 (2000); **71**, *6*, 1435 (2002).
[8] D.G. Sannikov, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **71**, *7*, 1698 (2002); **72**, *6*, 1423 (2003).