

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТЕМПЕРАТУРА–ДАВЛЕНИЕ ДЛЯ ДЕЙТЕРИРОВАННОЙ ТИОМОЧЕВИНЫ SC(ND₂)₂

© Д.Г.Санников

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 25 марта 1996 г.)

Построена теоретическая фазовая диаграмма температура–давление для дейтерированной тиомочевини SC(ND₂)₂. Используется феноменологический подход. Приводятся выражения для термодинамических потенциалов разных фаз и для границ между ними. Теоретическая диаграмма согласуется с экспериментальной. Обсуждаются приближения и предложения, сделанные при построении диаграммы.

Экспериментальная фазовая диаграмма температур (T)-давление (P) была получена для кристалла SC(ND₂)₂ — дейтерированной тиомочевини — в [1]. Она схематически представлена на рис. 1. На этой диаграмме наблюдаются наряду с исходной (C -фаза) и несоразмерной (IC -фаза) фазами также несколько соразмерных фаз ($C_{m/l}$ -фазы). Согласно экспериментальным данным (см. [2]), пространственная группа C -фазы $D_{2h}^{16}(Pnma)$. Волновой вектор IC -фазы $k_y = qb^*$. Наблюдаются $C_{m/l}$ -фазы с $q = 0$ (C_0 -фаза) (пространственная группа $C_{2v}^2(P2_1ma)$), а также с $q = m/l = 1/9, 1/7, 1/3$. Экспериментальная T - P -диаграмма приведена также в обзоре [3].

Для построения теоретической T - P -фазовой диаграммы для дейтерированной тиомочевини объединим два феноменологических подхода к описанию несоразмерных фазовых переходов. В [4] была теоретически рассмотрена последовательность фазовых переходов C - IC - C_0 в тиомочевине SC(NH₂)₂ (и в нитрите натрия NaNO₂). Использовалась плотность термодинамического потенциала вида

$$\Phi(y) = \alpha P^2 + \beta P^4 + \tilde{\delta} P_y^2 + \tilde{\kappa} P_{yy}^2 + \nu(P_y u - u_y P) + \alpha' u^2 + \delta' u_y^2, \quad (1)$$

где P — компонента P_x вектора поляризации, преобразующаяся по представлению B_{3u} группы D_{2h} , u — компонента u_{xy} тензора деформации, преобразующаяся по представлению B_{1g} и связанная с P посредством градиентного инварианта типа инварианта Лифшица (LT -инвариант). Индексом y в (1) и далее обозначается производная по y (например, $P_{yy} = \partial^2 P / \partial y^2$). Предполагается, что коэффициенты $\beta, \tilde{\kappa}, \alpha'$ и δ' положительны.

Варьируя термодинамический потенциал $\Phi = \int \Phi(y)dy$ по переменной u , получим

$$\alpha' u + \nu P_y - \delta' u_{yy} = 0. \quad (2)$$

Подставляя сначала u , затем u_y и т.д. из (2) в (1) и пренебрегая степенями P и производными от P по y выше учтенных в (1), получим

$$\Phi(y) = \alpha P^2 + \beta P^4 + \bar{\delta} P_y^2 + \bar{\kappa} P_{yy}^2,$$

$$\bar{\delta} \equiv \bar{\delta} - \nu^2 / \alpha', \quad \bar{\kappa} \equiv \bar{\kappa} + \nu^2 \delta' / \alpha'^2. \quad (3)$$

Именно такого вида плотность потенциала использовалась для описания фазовых переходов в тиомочевине (см. [2] и ссылки там).

Как видно из (3), роль LT -инварианта сводится к такой перенормировке коэффициента при P_y^2 , что этот коэффициент может стать отрицательным ($\delta < 0$), даже если первоначально (т.е. без учета LT -инварианта) он был положительным ($\bar{\delta} > 0$). Заметим, что в конкретном кристалле (тиомочевине, нитрите натрия) может отсутствовать оптическая ветвь, к которой принадлежала бы переменная u , однако акустическая ветвь всегда есть, и поэтому LT -инвариант всегда приводит к обусловленной симметрией кристалла перенормировке коэффициента при P_y^2 .

Если $\bar{\delta} < 0$, то потеря устойчивости исходной фазы кристалла происходит относительно гармонических смещений вида

$$P = \sqrt{2}\rho \cos(k_y y - \Psi), \quad (4)$$

где амплитуда ρ , фаза Ψ и волновое число k_y не зависят от y . Подставив (4) в (3) и проинтегрировав по y , получим выражения

$$\Phi = \alpha(q)\rho^2 + \frac{3}{2}\beta\rho^4, \quad \alpha(q) = \alpha - \delta q^2 + \kappa q^4,$$

$$\delta \equiv -\bar{\delta}b^{*2}, \quad \kappa \equiv \bar{\kappa}b^{*4}, \quad k_y = qb^*, \quad b^* = 2\pi/b, \quad (5)$$

где для удобства введено безмерное волновое число q и безмерные коэффициенты δ и κ . Выражение (5) можно рассматривать как потенциал IS -фазы в одногармоническом приближении. Из (1) следует также выражение для термодинамического потенциала S_0 -фазы

$$\Phi_0 = \alpha P^2 + \beta P^4. \quad (6)$$

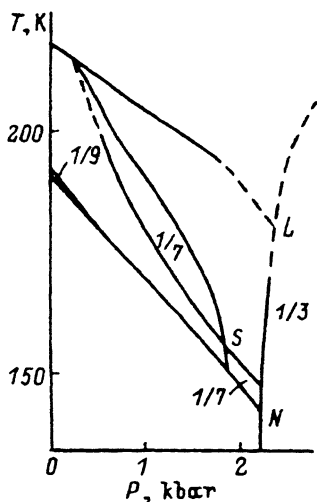


Рис. 1. Экспериментальная T - P -фазовая диаграмма для $SC(ND_2)_2$ [1,2].

Пространственные группы всех возможных соразмерных фаз, соответствующих одной мягкой ветви с волновым вектором $k_y = qb^*$ спектра нормальных колебаний кристалла пространственной группы $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Нормальная координата с $q = 0$ этой ветви преобразуется по представлению B_{3u} группы D_{2h} исходной фазы кристалла

m/l			
$\frac{0}{1}$	$\frac{2r}{2s+1}$	$\frac{2r+1}{2s+1}$	$\frac{2r+1}{2s}$
$B_{3u}(x) P_{21}ma(C_{2v}^2)$	$C_1 P_{21}ma(C_{2v}^2)x$ $C_2 P112_1/a(C_{2h}^5)xy$ $C_3 P11a(C_3^2)$	$Pnma (D_{2h}^{16})$ $Pnma(D_{2h}^{16})$ $Pn2_1a(C_{2v}^9)$	$P_{21}ma(C_{2v}^2)x$ $P112_1/a(C_{2h}^5)xy$ $P11a(C_3^2)$

В подходе [4], который до сих пор рассматривался, нет выражений для потенциалов $C_{m/l}$ -фаз с $q = m/l$ другими, чем $q = 0$. Поэтому используем феноменологический подход к описанию дьявольской лестницы [5]. Естественно предположить, что все фазы, наблюдаемые в гиомочевине, обусловлены одной мягкой оптической ветвью спектра нормальных колебаний исходной фазы кристалла (такую модель удобно использовать вне зависимости от того, рассматриваются ли фазовые переходы типа смещения или типа порядок-беспорядок). Симметрия этой ветви однозначно определяется по пространственной группе $P_{21}ma$ C_0 -фазы при выбранной установке группы $Pnma$ C -фазы и направлении волнового вектора IC -фазы вдоль оси y . В таблице представлены пространственные группы всех возможных $C_{m/l}$ -фаз, отвечающих этой ветви. В первом столбце таблицы приведено представление точечной группы D_{2h} , по которому осуществляется переход в C_0 -фазу, в скобках указана компонента тензора наименьшего ранга, преобразующаяся по этому представлению, затем дается пространственная группа C_0 -фазы. В последующих трех столбцах для всех $q = m/l$ (r и s — целые числа) приведены пространственные группы трех возможных фаз C_1 , C_2 и C_3 , а также компоненты тензоров наименьшего ранга, имеющих спонтанные значения в фазах C_1 и C_2 (подробнее см. [6]).

Мягкая оптическая ветвь, выражаемая зависимостью $\alpha(q)$ (см. (5)), двукратно вырождена, т.е. $\alpha(q) = \alpha(-q)$. Поэтому параметр порядка в термодинамическом потенциале, который отвечает произвольному волновому числу q , двухкомпонентный. Компоненты η и ξ можно рассматривать как две нормальные координаты с q и $-q$, принадлежащие мягкой оптической ветви. Для двумерного неприводимого представления (по которому преобразуются η и ξ) существуют два независимых инварианта. Используя полярную систему координат $\eta = \rho \cos \varphi$, $\xi = \rho \sin \varphi$, термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \alpha(q)\rho^2 + \beta\rho^4 - \alpha'_n \rho^n \cos n\varphi, \quad (7)$$

где $\alpha(q)$ берется таким же, как в (5). Коэффициент α'_n при анизотропном в η - ξ -пространстве инварианте отличен от нуля только для рациональных значений $q = m/l$, где m и l — целые числа, причем $n = 2l$, если одно из чисел (m или l) нечетно, а другое четно, и $n = l$, если m и

оба нечетные (см. таблицу). Заметим, что в потенциале (7) пренебрегается инвариантами более высоких степеней по ρ , в частности теми, которые обеспечивают выполнение условия $\Phi \neq -\infty$ при $\rho = \infty$. Итак, из (7) при $q = m/l$ получаем потенциал для любой $C_{m/l}$ -фазы, кроме C_0 -фазы, а при q , пробегаящем иррациональные значения, потенциал IC -фазы

$$\Phi_{IC} = \alpha(q)\rho^2 + \beta\rho^4. \quad (8)$$

Выпишем зависимость $\alpha(q)$, введя новые переменные, которые будут использоваться в дальнейшем:

$$\begin{aligned} \alpha(q) &= \alpha - \delta q^2 + \kappa q^4 = a + \kappa(b^2 - q^2)^2, \\ \alpha &= a + \kappa b^4, \quad \delta = 2\kappa b^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где a и b — координаты мягкой моды, т.е. координаты минимума мягкой ветви. В (8) и (9) произведено, по существу, разложение коэффициентов потенциала в ряд по q^2 , которое справедливо, когда q^2 мало. Заметим, что в тиомочевине максимальное значение $q = 1/3$, а $q^2 = 1/9$. Коэффициент β полагается независящим от q^2 , поскольку он сам по себе не мал. В согласии с симметрией C -фазы любая оптическая ветвь имеет единственный фиксированный экстремум в центре зоны Бриллюэна, при $q = 0$. Экстремум зависимости (9) при $q = 0$, равный $\alpha(0) = \alpha$, является минимумом, если $\delta < 0$, и максимумом, если $\delta > 0$. При $\delta > 0$ зависимость (9) имеет минимум в произвольной точке $q = b$ зоны Бриллюэна

$$\alpha(b) = a = \alpha - \kappa b^4, \quad b^2 = \delta/2\kappa, \quad (10)$$

где приведены значение a и положение b этого минимума.

В рассматриваемом подходе [5] нет выражения для потенциала C_0 -фазы, поскольку при $q = 0$ параметр порядка не является двумерным. Для того чтобы получить потенциал C_0 -фазы, сравним подходы [4] и [5], в каждом из которых есть выражение для потенциала IC -фазы в одногармоническом приближении. Потребуем, чтобы эти выражения (соответственно (5) и (8)) совпадали. Тогда в (5) нужно произвести замену $\beta \rightarrow 2\beta/3$, чтобы прийти к (8). Такую же замену нужно произвести и в потенциале (8) для C_0 -фазы. В результате получим для C_0 -фазы в обозначениях (8) выражение

$$\Phi_0 = \alpha P^2 + \frac{2}{3}\beta P^4. \quad (11)$$

Теперь имеются потенциалы всех фаз и остается найти их равновесные значения. Варьируя (8), (9) по q при $\delta > 0$, получим $q = b$ (см. (10)). Варьируя затем (8) по P , придем к выражению

$$\Phi_{IC} = -\frac{a^2}{4\beta}. \quad (12)$$

Варьируя (11) по P , получим

$$\Phi_0 = -\frac{3}{2} \frac{a^2}{4\beta}. \quad (13)$$

Потенциал $C_{m/l}$ -фаз (7) характеризуется волновым числом $q = m/l$, которое фиксировано. Варьируя (7) по φ , получим $\cos n\varphi = \pm 1$, что отвечает фазам C_1 и C_2 (см. таблицу), устойчивым соответственно при $\alpha'_n > 0$ и $\alpha'_n < 0$. Варьируя затем (7) по ρ , придем к выражению

$$\Phi_{m/l} = -\frac{\alpha_{m/l}^2}{4\beta} \left[1 + \frac{|\alpha'_n|}{\beta} \left(\frac{-\alpha_{m/l}}{2\beta} \right)^{\frac{n-4}{2}} \right], \quad (14)$$

где

$$\alpha_{m/l} \equiv \alpha(q_{m/l}), \quad q_{m/l} = m/l,$$

справедливого при условии слабой анизотропии, которое состоит в том, что анизотропный инвариант в потенциале (7) мал по сравнению с изотропным инвариантом

$$\frac{|\alpha'_n| \rho^n}{2\beta \rho^4} = \frac{|\alpha'_n|}{2\beta} \left(\frac{-\alpha_{m/l}}{2\beta} \right)^{\frac{n-4}{2}} \ll 1. \quad (15)$$

Это условие выполняется тем лучше, чем больше n ($n > 4$). При $n = l = 3$ (и $n = 2l = 4$) можно получить аналитическое выражение для потенциала, не прибегая к условию слабой анизотропии. Варьируя (7) по φ и ρ при $n = 3$, найдем

$$\Phi_{1/3} = -\frac{\alpha_{1/3}^2}{4\beta} \left\{ 1 - \frac{4}{g} + \frac{8}{3g^2} \left[1 + (1-g)^{3/2} \right] \right\}, \quad g = \frac{32\beta\alpha_{1/3}}{9\alpha'_3}. \quad (16)$$

Приравнивая термодинамические потенциалы разных фаз ($C(\Phi=0)$, IC (12), C_0 (13), $C_{m/l}$ (14), (16)), получим границы между ними — линии фазовых переходов. Будем строить фазовую диаграмму на плоскости $b^2 - a$, выбрав эти переменные в качестве осей координат. Удобно в дальнейшем использовать безразмерные переменные

$$A = -\frac{a}{\kappa}, \quad D = b^2, \quad A_n = \frac{\kappa}{2\beta} \left(\frac{\alpha'_n}{\kappa} \right)^{\frac{2}{n-2}}, \quad \epsilon_n = \frac{\kappa Q^4}{2\beta} \left(\frac{\alpha'_n}{\kappa Q^4} \right)^{\frac{2}{n-2}}, \quad Q = \frac{1}{3}, \quad (17)$$

Знак A выбран противоположным знаку a для удобства. Переменная b имеет смысл только при значениях $\delta > 0$ (см. (10)). Поэтому введена переменная D , которая определена при любых значениях δ . Каждая $C_{m/l}$ -фаза характеризуется одним безразмерным параметром (A_n или ϵ_n). Использование параметра ϵ_n наряду с A_n удобно потому, что для разных m/l , т.е. разных n , значения ϵ_n оказываются в отличие от A_n сравнимыми по величине и составляют величину порядка единицы (при выборе $Q = 1/3$ см. также [5]).

Граница $C-IC$, как следует из (12), имеет вид ($D > 0$)

$$A = 0. \quad (18)$$

Для границы $IC-C_{m/l}$ из (12) и (14) получим при условии слабой анизотропии

$$A = \frac{1}{A_n} (D - q_{m/l}^2)^{\frac{n-4}{n-2}}, \quad D = q_{m/l}^2 \pm (A_n A)^{\frac{n-2}{4}}. \quad (19)$$

Условие слабой анизотропии (15) приводится для (19) к виду

$$A_n (A_n A)^{\frac{n-4}{2}} \ll 1, \quad \epsilon_n (\epsilon_n A/Q)^{\frac{n-4}{2}} \ll 1, \quad (20)$$

где оно выражено с использованием A_n , и ϵ_n (см. (17)). Для границы $C_{m/l}-C_{m'/l'}$ получим из (14) при условии (20) выражение

$$(A_n A)^{\frac{n-2}{2}} - (D - q_{m/l}^2)^2 = (A_{n'} A)^{\frac{n'-2}{2}} - (D - q_{m'/l'}^2)^2, \quad (21)$$

которое можно разрешить относительно D :

$$D = \frac{1}{2} (q_{m/l}^2 + q_{m'/l'}^2) \left\{ 1 - (q_{m/l}^4 - q_{m'/l'}^4)^{-1} \left[(A_n A)^{\frac{n-2}{2}} - (A_{n'} A)^{\frac{n'-2}{2}} \right] \right\}. \quad (22)$$

Заметим, что границы $IC-C_{m/l}$ (19), $IC-C_{m'/l'}$ (19) и $C_{m/l}-C_{m'/l'}$ (22) пересекаются в одной точке, как и должно быть.

Рассмотрим границы с C_0 -фазой. Граница $C-C_0$, как следует из (13), имеет вид ($D < 0$)

$$A = D^2. \quad (23)$$

Граница $IC-C_0$, как следует из (12) и (13), имеет вид

$$A = cD^2, \quad c \equiv (1 - \sqrt{2/3})^{-1}. \quad (24)$$

Границы $C-IC$ (18), $C-C_0$ (23) и $IC-C_0$ (24) пересекаются в одной точке, которая называется точкой Лифшица [7]. Для границы $C_{m/l}-C_0$ получим из (13) и (14) при условии (20) выражение

$$A = cD^2 - (c-1) (D - q_{m/l}^2)^2 + (c-1) (cA_n D^2)^{\frac{n-2}{2}}. \quad (25)$$

Границы $IC-C_{m/l}$ (19), $IC-C_0$ (24) и $C_{m/l}-C_0$ (25) пересекаются в одной точке.

Рассмотрим границы с $C_{1/3}$ -фазой. Граница $C-C_{1/3}$, как следует из (16), имеет вид ($g = 8/9$)

$$A = -\frac{A_3}{2} + (D - q_{1/3}^2)^2, \quad A_3 = \frac{\alpha'^2}{2\beta\kappa}. \quad (26)$$

Границы $C-IC$ (18), $C-C_{1/3}$ (26) и $IC-C_{1/3}$ (28) пересекаются в одной точке, которую можно назвать точкой типа точки Лифшица (LT -точка) [8]. В отличие от точки Лифшица в LT -точке q изменяется скачком до нуля, а граница исходная-соразмерная фаза $C-C_{1/3}$ является линией

переходов первого рода. Координаты LT -точки (их могло бы быть на диаграмме две) определяются из (18) и (26)

$$A = 0, \quad D = q_{1/3}^2 \mp (A_3/2)^{1/2}. \quad (27)$$

Для границы $IC-C_{1/3}$ можно использовать приближенную формулу, раскладывая A по малому отклонению от A_0 , где A_0 определяется из (26). В результате получим

$$A = A_0 + A_0^2/2A_3. \quad (28)$$

Для границ $C_{m/l}-C_{1/3}$ и $C_0-C_{1/3}$ аналогично получим

$$A = A_0 + \left[A_0 - (D - q_{m/l}^2)^2 \right]^2 / 2A_3, \quad A = A_0 + 3(A_0 - D^2)^2 / 4A_3, \quad (29)$$

где A_0 определяется из (26). С точностью до приближения, использованного при определении границ $IC-C_{1/3}$ (28) и $C_0-C_{1/3}$ (29), они пересекаются с границей $IC-C_0$ (24) в одной точке. С точностью до использованного приближения пересекаются в одной точке и границы $C_{m/l}-C_{1/3}$ (29), $C_0-C_{1/3}$ и $C_{m/l}-C_0$ (25).

При построении фазовых диаграмм сначала на плоскости $D-A$ по формулам (18)-(29), а затем на плоскости $T-P$ будем делать простейшие предположения о зависимости коэффициентов термодинамического потенциала от T и P . Численные значения параметров будем брать с точностью, не превышающей одного или двух знаков, стремясь, однако, получить $T-P$ -диаграмму, наиболее близкую к экспериментальной.

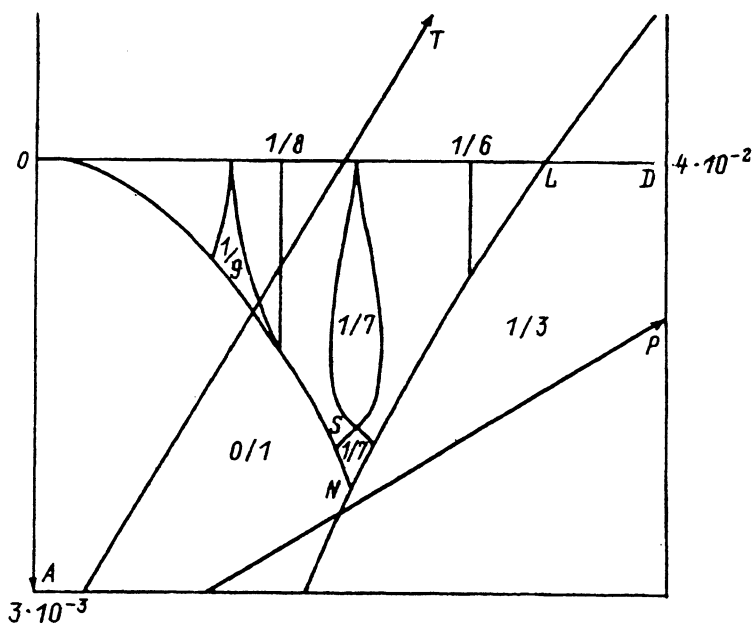


Рис. 2. $D-A$ -фазовая диаграмма с LT -точкой.

На рис. 2 представлена D - A -фазовая диаграмма, построенная по формулам (18)-(29) для дейтерированной тиомочевинь. Выбраны значения $\epsilon_3 = 1$, $\epsilon_7 = 0.5$, $\epsilon_9 = 1.25$, $\epsilon_{12} = \epsilon_{16} = 1$ для $C_{m/l}$ -фаз с $q = m/l = 1/3, 1/7, 1/9, 1/6$ и $1/8$. Поскольку на экспериментальной T - P -диаграмме (рис. 1) ширина $C_{1/7}$ -фазы обращается в некоторой точке S в нуль, предположим, что коэффициент α'_7 линейно зависит от T и P , а следовательно (см. далее), от A и D

$$\alpha'_7 = \alpha'_{70}[1 - (T - T_i)/T_0 - P/P_0] = \alpha'_{70}(1 - A/A_0 - D/D_0) \simeq \alpha'_{70}(1 - A/A_0)$$

где пренебрегается зависимостью α'_7 от D (D изменяется в узких пределах в $C_{1/7}$ -фазе). Отсюда следует, что $\epsilon_7 = \epsilon_{70}(1 - A/A_0)^{2/5}$, и на D - A -диаграмме ширина $C_{1/7}$ -фазы обращается при $A = A_0$ в нуль. Выбраны значения $\epsilon_{70} = 0.5$ (см. выше) и $A_0 = 0.15$. LT -точка, обозначенная на рис. 2 буквой L , имеет координаты $A = 0$, $D = (1 - 1/\sqrt{2})/9$ (верхний знак в (27)).

Для построения T - P -диаграммы, исходя из D - A -диаграммы (рис. 2), предположим, что D и A линейно зависят от T и P . Тогда оси T и P на D - A -диаграмме будут прямыми линиями. Выбор их положения и ориентации определяется из условия максимального соответствия получающейся T - P -диаграммы экспериментальной диаграмме, представленной на рис. 1. Добиваясь такого соответствия, мы, по существу, занимаемся определением коэффициентов термодинамического потенциала путем сопоставления теоретической и экспериментальной фазовых диаграмм. Только два коэффициента потенциала (7), (9) α и δ предполагаются зависящими от T и P , поскольку они аномально малы. Остальные коэффициенты κ, β, α'_n (кроме α'_7) сами по себе не малы и их можно полагать независимыми от T и P . Заметим, что за оси координат теоретической фазовой диаграммы можно было бы принять не D и A , а b и A или D и α/κ , однако сделанный выбор лучше соответствует эксперименту. На рис. 3 представлена T - P -фазовая диаграмма, построенная на основе рис. 2 с выбранными на нем осями T и P .

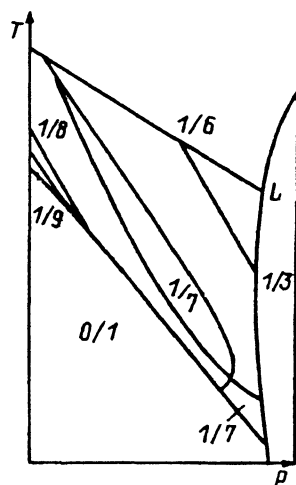


Рис. 3. Теоретическая T - P -фазовая диаграмма для $SC(ND_2)_2$

Поясним построение D - A - и T - P -фазовых диаграмм и выбор параметров для них. Значение $\epsilon_3 = 1$ выбрано так, чтобы пересечение границ $IC-C_{1/3}$ и $IC-C_0$ в точке N (рис. 2) было близко к значению $b = 1/7$, как на рис. 1. Положение и наклон оси T к оси D ($\text{ctg}(TD) = 0.6$) выбраны так, чтобы ось T пересекала границу $C-IC$ при значении $b = 0.141$, как в эксперименте [1], а $C_{1/8}$ -фаза делила бы отрезок оси T между границами $C-IC$ и $IC-C_0$ приблизительно в том же отношении, что и в эксперименте [2,3]. Значение $\epsilon_9 = 1.25$ выбрано так, чтобы

ширина $C_{1/9}$ -фазы вдоль оси T приблизительно соответствовала экспериментальной. Наклон оси P к оси D выбран таким ($\text{tg}(PD) = 0.6$), чтобы граница $C-IC$ имела бы на рис. 3 приблизительно такой же наклон к оси T , как на рис. 1. Выбор значений $\epsilon_{70} = 0.5$, $A_0 = 0.15$ также соответствует рис. 1. Выбор значений $\epsilon_{12} = \epsilon_{16} = 1$ не противоречит нулевой толщине $C_{1/6}$ - и $C_{1/8}$ -фаз на экспериментальной диаграмме.

В заключение перечислим те приближения и предположения, которые были сделаны при построении $D-A$ - и $T-P$ -фазовых диаграмм. Для IC -фазы использовалось одногармоническое приближение. В этом приближении границы IC -фазы с $C_{m/l}$ -фазами определяются с небольшими погрешностями по сравнению с более точными решениями для IC -фазы, когда учитываются высокие гармоники. Заметим, однако, что зависимость волнового числа q от T и P в IC -фазе, линейная в данном приближении, сильно отличается от более точной зависимости, согласно которой q , нелинейно изменяясь, стремится к значению $q = m/l$ по мере приближения к фазовому переходу $IC-C_{m/l}$. Поэтому получающаяся зависимость q от T и P справедлива лишь при небольших значениях $T-T_i$ и P .

Для $C_{m/l}$ -фаз использовалось условие слабой анизотропии. Оно позволяет получить аналитические выражения для границ с $C_{m/l}$ -фазами, но может плохо выполняться в области сравнительно больших значений A на $D-A$ -диаграмме (см. (19)).

Построение фазовой диаграммы на плоскости $D-A$ означает, что только D и A изменяются с T и P , а остальные величины предполагаются постоянными. Это величины ϵ_n или A_n , а следовательно, и коэффициенты κ , β и α'_n (кроме α'_7 , см. выше). Предположение о линейной зависимости D и A от T и P оправдано лишь в сравнительно узком интервале значений $T-T_i$ и P . В широком интервале этих значений, как на рис. 1, это предположение нарушается. При построении $D-A$ - и $T-P$ -фазовых диаграмм численные значения постоянных брались с точностью до возможно меньшего числа знаков (см. выше).

Перечисленные приближения и предположения не помешали получить хорошее согласие теоретической и экспериментальной $T-P$ -фазовых диаграмм, несмотря на то что в рассматриваемой феноменологической модели число используемых безразмерных параметров невелико: по одному параметру (ϵ_n или A_n) для каждой соразмерной фазы. Такой результат может свидетельствовать о том, что феноменологический подход к структурным фазовым переходам, который всегда хорошо оправдывался, и в данном случае, т.е. применительно к сложной фазовой диаграмме, на которой наряду с исходной и несоизмеренной фазами существует большое число соразмерных фаз, оказывается адекватным экспериментальным данным.

Автор благодарен В.А. Головки за плодотворное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-18738).

Список литературы

- [1] F. Denoyer, A.H. Moudden, R. Currat, C. Vettier, A. Bellamy, M. Lambert. *Phys. Rev.* **B25**, 3, 1697 (1982).
- [2] F. Denoyer, R. Currat. In: *Incommensurate Phases in Dielectrics 2. Materials / Ed. R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland. Amsterdam (1985). Ch. 14.*
- [3] K. Gesi. *Phase Trans.* **40**, 1-4, 187 (1992).
- [4] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. *ФТТ* **18**, 7, 1927 (1976).
- [5] Д.Г. Санников. *ЖЭТФ* **96**, 6(12), 2198 (1989); *ЖЭТФ* **97**, 6, 2024 (1990).
- [6] Д.Г. Санников. *Кристаллография* **36**, 4, 813 (1991).
- [7] R.M. Hornreich, M. Luban, S. Strikman. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 25, 1678 (1975).
- [8] Д.Г. Санников. *Письма в ЖЭТФ* **30**, 3, 173 (1979).