Теоретическая фазовая диаграмма температура–давление для $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

© Д.Г. Санников

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: el-mech@orc.ru

(Поступила в Редакцию 4 мая 2000 г.)

Построена теоретическая фазовая диаграмма температура–давление для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Используется феноменологический подход, разработанный ранее. Приводятся выражения для термодинамических потенциалов разных фаз и для границ между ними. Теоретическая диаграмма согласуется с экспериментальной. Обсуждаются приближения и предположения, сделанные при построении диаграмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17746).

Кристалл $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ — (TMATC–Cu) принадлежит к большому семейству хорошо изученных тетраметиламмоний-тетрагалогенометаллических соединений $[N(CH_3)_4]_2MX_4$, где M — двухвалентный металл, X — галоген [1–3]. В [4] был разработан теоретический подход к построению фазовой диаграммы температура T–давление P для кристаллов TMATC–M, конкретно для кристалла TMATC–Zn. В основе этого подхода лежит предположение о том, что на фазовой диаграмме имеется тройная точка, названная точкой типа точки Лифшица (LT-точка). Она была введена теоретически Асланяном и Леванюком [5] и представляет собой некоторое подобие точки Лифшица (L-точка) [6]. В LT-точке, так же как и в L-точке, сходятся три линии фазовых переходов между фазами несоразмерной (IC-фаза), исходной (C-фаза) и соразмерной ($C_{0/1}$-фаза), эквитрансляционной с C-фазой (классификацию и особенности таких тройных точек см. в [7]). Наличие LT-точки на фазовой диаграмме обусловлено характерной особенностью дисперсии мягкой оптической ветви спектра нормальных колебаний кристалла, ответственной за фазовые переходы. Эта ветвь в определенном диапазоне параметров имеет два минимума: один в центре зоны Бриллюэна, а другой в произвольной точке этой зоны.

Кристалл TMATC–Cu отличается другой симметрией мягкой ветви от родственных ему кристаллов TMATC–M, где M = Zn, Fe, Mn. LT-точка на $T-P$ диаграмме не наблюдается, поскольку находится в области отрицательных давлений. Тем не менее разработанная в [4] методика применима и к этому кристаллу. На рис. 1 схематически представлена экспериментальная $T-P$ фазовая диаграмма, полученная дифракцией рентгеновских лучей [8]. На рис. 2 схематически представлена экспериментальная $T-P$ фазовая диаграмма в другом интервале значений T и P, полученная диэлектрическими измерениями [9]. На рис. 3 диаграммы объединены в одну и добавлена граница между фазами $C_{0/1}$ и $C_{1/3}$ [10] (см. также экспериментальные $T-P$ фазовые диаграммы в [11], полученные измерениями оптического двулучепреломления и упругих свойств).

Цель данной работы, основываясь на методике [4], — построить теоретическую $T-P$ фазовую диаграмму для TMATC–Cu. Сначала будет построена фазовая диаграмма на плоскости безразмерных переменных D_0 и A, представляющих комбинации коэффициентов термодинамического потенциала (см. далее). Затем, исходя из предположения о линейной зависимости D_0 и A от T и P, будет построена $T-P$ фазовая диаграмма и проведено ее сравнение с экспериментальными диаграммами (рис. 1–3).

1. Симметрия фаз

Пространственная группа D_{2h}^{16} исходной C-фазы кристалла в обычно используемой установке $bca-Pmcn$. Волновой вектор несоразмерной IC-фазы — $k_z = qc^*$. Пространственные группы соразмерных $C_{m/l}$-фаз — $P112_1/n$ ($C_{0/1}$-фаза), $P12_1/c1$ ($C_{1/3}$-фаза) (см. [8–10] и цитируемую там литературу).

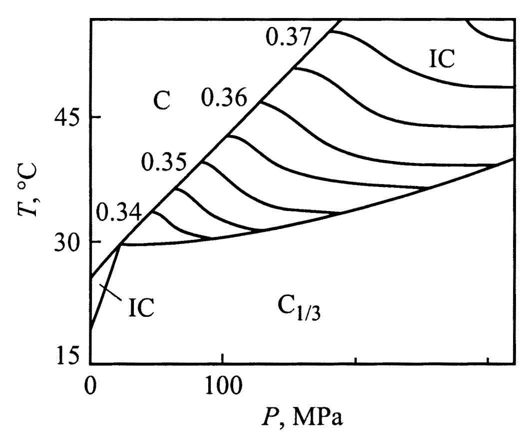

Рис. 1. Экспериментальная $T-P$ фазовая диаграмма для TMATC–Cu [8]. Обозначения фаз такие же, как в тексте.

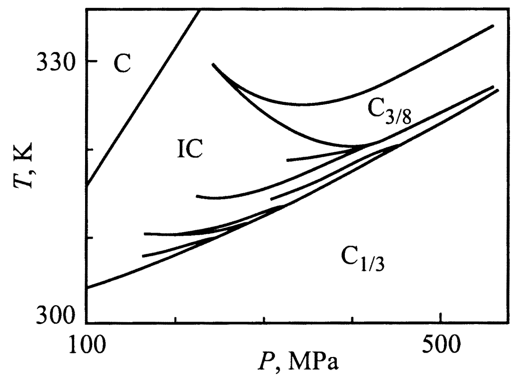

Рис. 2. Экспериментальная $T-P$ фазовая диаграмма для TMATC–Cu [9]. Обозначения фаз такие же, как в тексте.

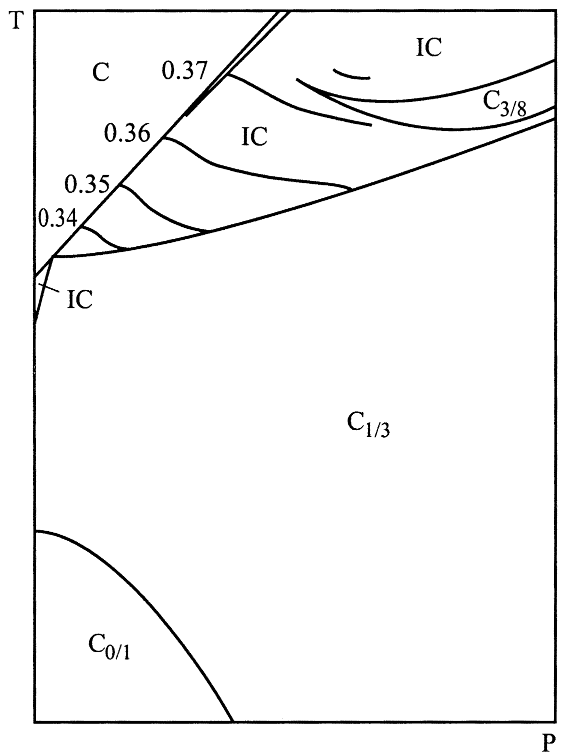

Рис. 3. Экспериментальная $T-P$ фазовая диаграмма для TMATC–Cu, приведенная к одному масштабу (рис. 1, 2 и [10]).

Естественно предположить, что все фазы, наблюдаемые на $T-P$ диаграммах, обусловлены одной мягкой оптической ветвью спектра нормальных колебаний исходной фазы кристалла (язык динамики кристаллической решетки удобно использовать вне зависимости от того, рассматриваются ли фазовые переходы типа смещения или типа порядок—беспорядок). Пространственные группы $C_{m/1}$-фаз находятся в согласии с этим предположением (см. таблицу). Симметрия мягкой ветви однозначно определяется по пространственной группе $P112_1/n$ (C_{2h}^5) $C_{0/1}$-фазы при выбранной установке группы $Pmcn$ (D_{2h}^{16}) C-фазы и направлении волнового вектора IC-фазы вдоль оси z.

В таблице, которая является извлечением из таблиц [12], приведены пространственные группы всех возможных $C_{m/l}$-фаз, отвечающих данной ветви. В первом столбце таблицы дается обозначение представленной точечной группы mmm (D_{2h}), по которому осуществляется переход из C-фазы в $C_{0/1}$-фазу, а в скобках — компонента тензора низшего ранга, преобразующаяся по этому представлению; затем приводится пространственная группа $C_{0/1}$-фазы. В последующих трех столбцах приводятся пространственные группы трех возможных фаз c_1, c_2 и c_3 для каждой $C_{m/l}$-фазы для всех $q_{m/l} = m/l$ (m_+, m_- — четные, m_-, l_- — нечетные целые числа; также даются компоненты тензоров низшего ранга, имеющие спонтанные значения в фазах c_1 и c_2 (подробнее см. в [12])).

2. Термодинамические потенциалы. Мягкая ветвь

Воспользуемся выражениями для термодинамических потенциалов фаз, полученных в [4], добавив член, пропорциональный ρ^6 (необходимый, как это будет видно из дальнейшего рассмотрения). Потенциал $C_{m/l}$-фаз с $q_{m/l} = m/l$ (исключая случай $q_{0/1} = 0/1$) имеет вид

$$\Phi_{m/l} = \alpha(q_{m/l})\rho^2 + \beta\rho^4 + \gamma\rho^6 - \alpha'_{2l}\rho^{2l}\cos 2l\varphi, \quad (1)$$

где ρ и φ — амплитуда и фаза двукомпонентного параметра порядка (мягкая ветвь двукратно вырождена, т. е. $\alpha(q) = \alpha(-q)$). Предполагается, что $\beta > 0$ и $\gamma > 0$. Потенциал несоразмерной IC-фазы имеет вид

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

Заметим, что анизотропный член с коэффициентом α'_{2l} в (1) для произвольного несоразмерного q не удовлетворяет трансляционной симметрии кристалла и, следовательно, не является инвариантом. Потенциал исходной C-фазы и соразмерной $C_{0/1}$-фазы имеет вид

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

Мягкая оптическая ветвь, точнее зависимость коэффициента упругости $\alpha(q)$, см. (1) и (2), от волнового числа q определяется выражением [5]

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

где предполагается, что $\varkappa > 0$ и $\tau > 0$.

Выражение (4) можно переписать в виде

$$\alpha(q) = a + \Delta(q), \quad \Delta(q) = \tau(b^2 - q^2)^2\left[2(b^2 - q_L^2) + q^2\right],$$
$$a = \alpha - \Delta_0, \quad \Delta_0 = \Delta(0) = 2\tau b^4(b^2 - q_L^2),$$
$$\delta = \tau b^2(3b^2 - 4q_L^2), \quad q_L^2 = \varkappa/2\tau, \quad (5)$$

где введены используемые в дальнейшем величины a, b и q_L. Их физический смысл следующий: a и b — коэффициенты минимума мягкой ветви в произвольной точке

Пространственные группы всех возможных соразмерных фаз, отвечающих мягкой ветви с волновым вектором $k_z = qc^*$ спектра нормальных колебаний исходной фазы $Pmcn$ (D_{2h}^{16}) кристалла ТМАТС–Cu

$\frac{m}{l}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{m_-}{l_-}$		$\frac{m_+}{l_-}$		$\frac{m_-}{l_+}$	
$B_{1g}(xy)$	$P112_1/n\ C_{2h}^5$	$c_1\ P2_1cn$	$C_{2v}^9\ x$	$P112_1/n$	$C_{2h}^5\ xy$	$Pc2_1n$	$C_{2v}^9\ y$
		$c_2\ P12_1/c1$	$C_{2h}^5\ zx$	$P2_12_12_1$	$D_2^4\ xyz$	$P2_1/c_{11}$	$C_{2h}^5\ yz$
		$c_3\ P1c1$	C_s^2	$P112_1$	C_2^2	$Pc11$	C_s^2

зоны Бриллюэна

$$q = b, \qquad \alpha(b) = a. \tag{6}$$

Этот минимум существует при значениях $\delta > -\varkappa^2/3\tau$, или $b^2 > 2q_L^2/3$. Минимум в центре зоны Бриллюэна

$$q = 0, \qquad \alpha(0) = \alpha \tag{7}$$

существует при значениях $\delta < 0$, или $b^2 < 4q_L^2/3$. Таким образом, в интервале значений $-\varkappa^2/3\tau < \delta < 0$, или $2q_L^2 < b^2 < 4q_L^2/3$, мягкая ветвь имеет два минимума. LT-точка определяется условием равенства этих минимумов и одновременным обращением их в нуль. Координаты LT-точки в зависимости от того, на какой плоскости их определять, имеют вид

$$a = 0, \quad b^2 = q_L^2, \quad \delta = -\tau q_L^4, \quad \Delta_0 = 0. \tag{8}$$

Величина q_L, следовательно, определяет одну из координат LT-точки.

Выражения (1)–(3) для потенциалов можно упростить, проварьировав их по переменным. В результате при $\gamma = 0$ найдем [4]

$$\Phi_C = 0, \quad \Phi_{IC} = -a^2/4\beta, \quad \Phi_{0/1} = -3\alpha^2/8\beta,$$

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

$$\alpha_{m/l} \equiv \alpha(q_{m/l}), \quad \Delta_{m/l} = \Delta(q_{m/l}). \tag{9}$$

Последнее выражение для $\Phi_{m/l}$ получено при условии, что анизотропный (т. е. зависящий о фазы φ) инвариант в (1) мал по сравнению с изотропным инвариантом [4]

$$\frac{|\alpha'_{2l}|\rho^{2l}}{2\beta\rho^4} = \frac{|\alpha'_{2l}|}{2\beta}\left(\frac{-\alpha_{m/l}}{2\beta}\right)^{l-2} \ll 1. \tag{10}$$

Подчеркнем, что пренебрежение членом $\gamma\rho^6$ в термодинамических потенциалах (9), см. [4], не оправдано для $\Phi_{1/3}$. Действительно, если $\gamma = 0$, то минимум $\Phi_{1/3}$ (1) при конечных значениях ρ^2 сравнительно быстро исчезает с ростом $\alpha(q_{1/3})$ даже при небольших значениях $|\alpha'_6|$. Чтобы этого избежать, необходимо учитывать член $\gamma\rho^6$ и полагать $\gamma \geq |\alpha'_6|$. Очевидно, что член $\gamma\rho^6$ нужно учитывать также во всех потенциалах (а не только в $\Phi_{1/3}$). Минимизируя (1)–(3) по их переменным, получим более сложные, чем в (9), выражения для термодинамических потенциалов

$$\Phi_{IC} = -\frac{2\beta^3}{27\gamma^2}\left\{\left[1 - \frac{3\gamma a}{\beta^2}\right]^{3/2} - \left[1 - \frac{9\gamma a}{2\beta^2}\right]\right\},$$

$$\Phi_{0/1} = -\frac{50}{27}\,\frac{2\beta^3}{27\gamma^2}\left\{\left[1 - \frac{9}{10}\,\frac{3\gamma\alpha}{\beta^2}\right]^{3/2} - \left[1 - \frac{9}{10}\,\frac{9\gamma\alpha}{2\beta^2}\right]\right\},$$

$$\Phi_{1/3} = -\frac{2\beta^3}{27(\gamma - |\alpha'_6|)^2}\left\{\left[1 - \frac{3(\gamma - |\alpha'_6|)\alpha_{1/3}}{\beta^2}\right]^{3/2} - \left[1 - \frac{9(\gamma - |\alpha'_6|)\alpha_{1/3}}{\beta^2}\right]\right\},$$

$$\Phi_{m/l} = -\frac{2\beta^3}{27\gamma^2}\left\{\left[1 - \frac{3\gamma\alpha_{m/l}}{\beta^2}\right]^{3/2} - \left[1 - \frac{9\gamma\alpha_{m/l}}{\beta^2}\right]\right\} - \frac{|\alpha'_{2l}|}{\beta}\left[\frac{\beta}{3\gamma}\left(\left[1 - \frac{3\gamma\alpha_{m/l}}{\beta^2}\right]^{1/2} - 1\right)\right]^l. \tag{11}$$

Последнее выражение для $\Phi_{m/l}$ получено при условии слабой анизотропии, которое теперь принимает вид

$$\frac{|\alpha'_{2l}|\rho^{2l}}{2\beta}\left[\frac{\beta}{3\gamma}\left[1 - \frac{3\gamma\alpha_{m/l}}{\beta^2}\right]^{1/2} - 1\right]^{l-2} \ll 1, \tag{12}$$

что совпадает с (10), если $3\gamma(-\alpha_{m/l})/\beta^2 \ll 1$.

3. Границы между фазами

В дальнейшем будем использовать следующие переменные и параметры:

$$A = -\frac{a}{\tau Q^6}, \quad D_0 = \frac{\Delta_0}{\tau Q^6}, \quad D_{m/l} = \frac{\Delta_{m/l}}{\tau Q^6},$$

$$B = \frac{b}{a}, \quad Q_L = \frac{q_L}{Q}, \quad Q_{m/l} = \frac{q_{m/l}}{Q}, \qquad D = \frac{\delta}{\tau Q^4},$$

$$\epsilon_{2l} = \frac{\tau Q^6}{2\beta}\left(\frac{|\alpha'_{2l}|}{\tau Q^6}\right)^{1/(l-1)}, \quad \epsilon_\gamma = \frac{\tau Q^6}{2\beta}\left(\frac{\gamma}{\tau Q^6}\right)^{1/2}. \tag{13}$$

Для удобства (см. D_0–A диаграмму на рис. 4) знак A выбран противоположным знаку a. Каждая $C_{m/l}$-фаза характеризуется только одним безразмерным параметром ϵ_{2l}, определяемым величиной коэффициента α'_{2l}. Есть и еще один общий для всех фаз параметр ϵ_γ. Поскольку коэффициенты α, δ, $\varkappa$ и τ сами по себе безразмерные величины, то Q есть число и вводится в (13) ради удобства выбора численных значений различных величин при построении фазовых диаграмм.

Фазовую диаграмму надо строить на плоскости таких двух коэффициентов потенциала, которые малы и, следовательно, их зависимость от T и P является существенной. Остальные коэффициенты считаются не зависящими от T и P, что оправдано, поскольку эти коэффициенты, вообще говоря, не малы. Малыми являются коэффициенты δ, а следовательно D, и коэффициент α, а следовательно A. Поэтому фазовая диаграмма строилась в [4] на плоскости $D-A$. Однако, как показывает анализ, удобнее строить фазовую диаграмму на плоскости D_0-A, предполагая, что эти переменные линейно зависят от T и P, а остальные величины Q_L, ϵ_γ и ϵ_{2l} считаются постоянными; постоянными, следовательно, являются коэффициенты потенциала $\varkappa$, τ, β, γ и α'_{2l}.

Приравнивая потенциалы (12) друг другу, получим выражения для границ между соответствующими фазами. Ограничимся теми, которые встречаются на экспериментальных фазовых диаграммах. Границы с исходной C-фазой: $C-IC$ и $C-C_{0/1}$ имеют соответственно вид

$$A = 0, \qquad A = D_0. \tag{14}$$

Границы $IC-C_{0/1}$, $IC-C_{1/3}$ и $C_{0/1}-C_{1/3}$ имеют соответственно вид

$$\left[1+12\epsilon_\gamma^2 A\right]^{3/2} - \left[1+18\epsilon_\gamma^2 A\right] = \frac{50}{27}\left\{\left[1+\frac{9}{10}12\epsilon_\gamma \times (A-D_0)\right]^{3/2} - \left[1+\frac{9}{10}18\epsilon_\gamma^2(A-D_0)\right]\right\},$$

$$\frac{1}{\epsilon_\gamma^4}\left\{\left[1+12\epsilon_\gamma^2 A\right]^{3/2} - \left[1+18\epsilon_\gamma^2 A\right]\right\} = \frac{1}{(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)^2} \times \left\{[1+12(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)(A-D_{1/3})]^{3/2} - [1+18(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)(A-D_{1/3})]\right\},$$

$$\frac{50}{27}\frac{1}{\epsilon_\gamma^4}\left\{\left[1+\frac{9}{10}12\epsilon_\gamma^2(A-D_0)\right]^{3/2} - \left[1+\frac{9}{10}18\epsilon_\gamma^2(A-D_0)\right]\right\} = \frac{1}{(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)^2} \times \left\{\left[1+12(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)(A-D_{1/3})\right]^{3/2} - \left[1+18(\epsilon_\gamma^2-\epsilon_6^2)(A-D_{1/3})\right]\right\}. \tag{15}$$

Три границы $C-IC$, $C-C_{0/1}$ (14) и $IC-C_{0/1}$ (15) сходятся в одной точке, которая и является LT-точкой.

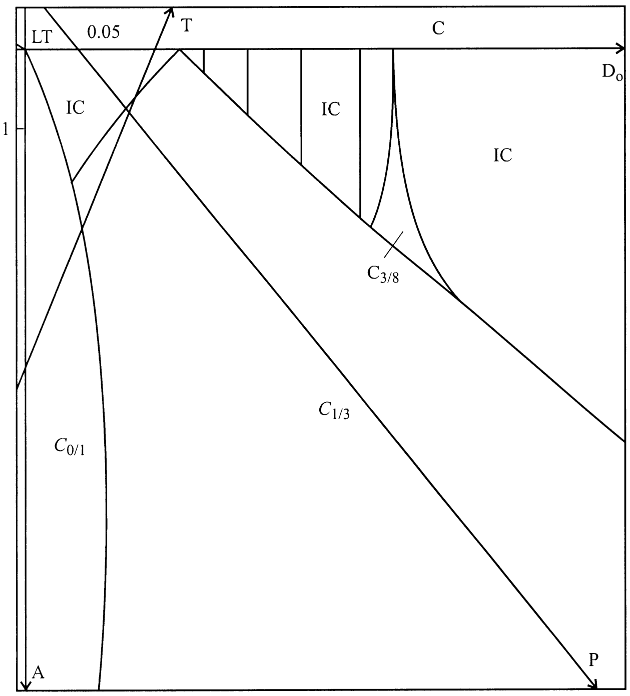

Рис. 4. D_0-A фазовая диаграмма с LT-точкой.

Координаты ее на плоскостях D_0-A и $D-A$ есть соответственно

$$D_0 = 0, \quad A = 0; \quad D = -Q_L^4, \quad A = 0 \tag{16}$$

(этой точке отвечает значение $B^2 = Q_L^2$, см. (8)).

Граница $IC-C_{m/l}$, как следует из (12), имеет вид

$$A = \frac{1}{\epsilon_{2l}} D_{m/l}^{1/(l-1)} \left[1 + 3\epsilon_\gamma^2 \frac{1}{\epsilon_{2l}} D_{m/l}^{1/(l-1)}\right]. \tag{17}$$

Это выражение получено при условии $D_{m/l} \ll A$, которое практически совпадает с условием слабой анизотропии (12), принимающим в обозначениях (13) вид

$$\epsilon_{2l}\left[\frac{\epsilon_{2l}}{6\epsilon_\gamma^2}\left(\left[1+12\epsilon_\gamma^2 A\right]^{1/2} - 1\right)\right]^{l-2} \ll 1. \tag{18}$$

Граница $C_{m/l}-C_{1/3}$ мало отличается от границы $IC-C_{1/3}$ и этим отличием чаще всего можно пренебречь, что и делается на рис. 4.

Величины $D_{m/l}$, D_0 и D (13) выражаются через B^2 согласно (5) следующим образом:

$$D_{m/l} = (B^2 - Q_{m/l}^2)^2\left[2(B^2 - Q_L^2) + Q_{m/l}^2\right],$$

$$D_0 = 2B^4(B^2 - Q_L^2), \quad D = B^2(3B^2 - 4Q_L^2). \tag{19}$$

Задавая значение B^2, определяем значение A из (14)–(17) и D_0 из (19), что позволяет строить границы на D_0-A диаграмме.

Ниже значения $B^2 = (2/3)Q_L^2$ исчезает минимум ветви спектра в произвольной точке зоны Бриллюэна.

Одновременно теряют смысл величины a и b (A и B). Следовательно, график на плоскости D_0-A или $D-A$ имеет смысл лишь при значениях $D_0 \geqslant (-8/27)Q_L^6$ или $D \geqslant (-4/3)Q_L^4$.

4. Теоретические фазовые диаграммы

Для построения D_0-A фазовой диаграммы кристалла TMATC–Cu необходимо выбрать значения параметров Q_L, ϵ_γ и ϵ_{2l} для каждой $C_{m/l}$-фазы, в данном случае для $m/l = 1/3$ и $3/8$. Такой выбор определяется из условия возможно лучшего согласия теоретической $T-P$ диаграммы, получаемой из D_0-A диаграмы, с экспериментальной $T-P$ диаграммой, представленной на рис. 1–3. Выбираем следующие значения параметров:

$$Q_L^2 = 0.2, \quad \epsilon_\gamma = \epsilon_6 = 0.6, \quad \epsilon_{16} = 1.5, \quad Q = 0.5. \quad (20)$$

Они берутся практически с точностью до первого знака. Используется упрощающее предположение $\epsilon_\gamma = \epsilon_6$. На рис. 4 изображена D_0-A фазовая диаграмма, полученная на основе выражений (14)–(20). Буквы LT обозначают LT-точку с координатами (16).

При построении $T-P$ фазовой диаграммы на основе D_0-A диаграммы (рис. 4) предполагаем простейшую линейную зависимость D_0 и A от T и P. Тогда оси T и P на рис. 4 будут прямыми линиями. Их позиция, ориентация и масштаб определяются из условия возможно большего согласия с экспериментальной $T-P$ диаграммой (рис. 1–3). Полагаем $\mathrm{ctg}\,\widehat{TD_0} = 0.4$, $\mathrm{ctg}\,\widehat{PD_0} = 0.8$. Эти значения приведены с учетом масштабов на осях D_0 и A. На самом рис. 4 (без учета масштабов) значения ctg в 2 раза больше: 0.8 и 1.6.

Заметим, что A и D_0 связаны соотношением $\alpha/\tau Q^6 = -A + D_6$, см. (5) и (13). Обычно предполагается, что коэффициенты потенциала α линейно зависят от T и P. Из предположения, что A линейно зависит от T и P, автоматически следует, что и D_0 линейно зависит от T и P. Для переменных A и D такого взаимного соответствия не получается, и одновременно линейно зависеть от T и P они не могут, см. (5) и (13).

На рис. 5 представлена теоретическая $T-P$ фазовая диаграмма, построенная по рис. 4, с выбранными на нем осями T и P. Сравнение рис. 5 с рис. 3 показывает, что теоретическая и экспериментальная диаграммы неплохо согласуются. Это согласие может быть несколько улучшено более адекватным выбром параметров Q_L, ϵ_γ и ϵ_{2l} и ориентацией осей T и P на D_0-A диаграмме. На рис. 1–3 видна сильная нелинейная зависимость $q_{m/l}$ от T и P. На рис. 2 и 3 нелинейность соразмерной фазы $C_{3/8}$ настолько сильная, особенно в области, близкой к $C_{1/3}$-фазе, что даже не наблюдается граница между фазами $C_{3/8}$ и $C_{1/3}$. Ничего такого на теоретической диаграмме рис. 5, очевидно, нет.

В заключение перечислим приближения и предположения, сделанные при построении теоретических D_0-A и $T-P$ фазовых диаграмм. Предполагается, что на фазовой диаграмме существует тройная LT-точка, теоретически введенная в [5] (и отсутствует L-точка [6]). Заметим, что LT-точка на $T-P$ фазовой диаграмме лежит в области отрицательных давлений (приблизительно при $P = -100$ MPa).

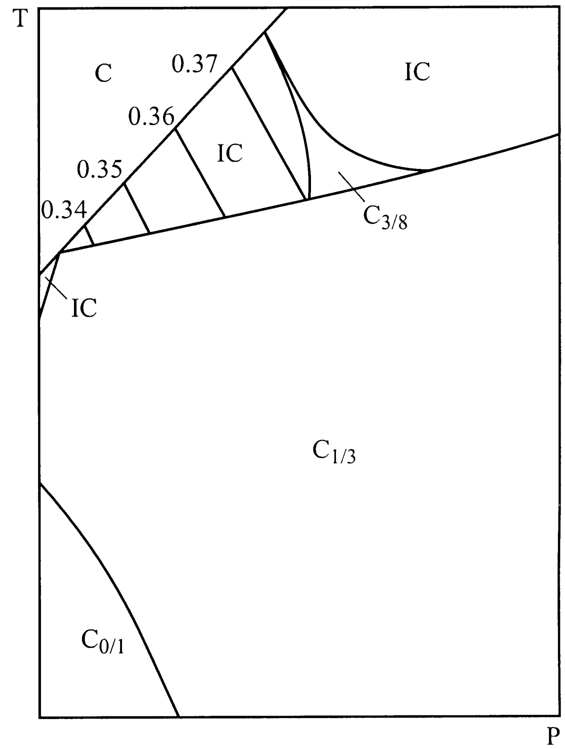

Рис. 5. Теоретическая $T-P$ фазовая диаграмма для TMATC–Cu, полученная из рис. 4.

Для IC-фазы используется одногармоническое приближение. Это приводит к погрешностям, хотя и небольшим, при определении границ между IC-фазой и $C_{m/l}$-фазами. Для $C_{m/l}$-фаз ($m/l \neq 1/3$) используется условие слабой анизотропии, что позволяет получить явные выражения для потенциалов $C_{m/l}$-фаз, а следовательно, для границ с $C_{m/l}$-фазами. Это условие сравнительно хорошо выполняется во всей области D_0-A и $T-P$ фазовых диаграмм на рис. 4 и 5.

Предполагается, что только две малые величины D_0 и A зависят от T и P. Остальные величины Q_L, ϵ_γ и ϵ_{2l} (или $\varkappa$, τ, β, γ, α'_{2l}) считаются постоянными, не зависящими от T и P. Предположение о линейной зависимости D_0 и A от T и P является упрощением, которое, очевидно, не вполне отвечает эксперименту (ср. рис. 5 и 3). При построении диаграмм численные значения параметров брались с точностью до первого знака. Использовалось упрощение $\epsilon_\gamma = \epsilon_6$. Пренебрегалось дисперсией (зависимостью от q) коэффициентов β, γ и α'_{2l}.

Приближения и предположения, перечисленные выше, не помешали получить в целом удовлетворительное согласие между теоретической и экспериментальной

$T-P$ фазовыми диаграммами для TMATC–Cu. И это при том, что в рассматриваемой феноменологической модели используется небольшое число парметров: Q_L, определяющий координату LT-точки, ϵ_γ и по одному для каждой $C_{m/l}$-фазы параметру ϵ_{2l}, определяющему ширину интервала значений q вокруг $q_{m/l}$, занимаемому $C_{m/l}$-фазой (при заданном значении A).

Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, о том, что феноменологический подход к структурным фазовым переходам, который обычно хорошо оправдывается, оказался адекватным эксперименту и в данном случае сложной фазовой диаграмме, на которой существует особая тройная точка, несоразмерная фаза и большое число соразмерных фаз.

Список литературы

[1] J.D. Axe, M. Iizumi, G. Shirane. In: Incommensurate Phases in Dielectrics. 2. Materials / Ed. by R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1985). Ch. 10.
[2] K. Gesi. Ferroelectrics **66**, 269 (1986).
[3] H.Z. Cummins. Phys. Reports **185**, *5–6*, 211 (1990).
[4] D.G. Sannikov, G.A. Kessenikh, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Japan **69**, *1*, 130 (2000).
[5] Т.А. Асланян, А.П. Леванюк. ФТТ **20**, *3*, 804 (1978).
[6] R.M. Hornreich, M. Luban, S. Strikman. Phys. Rev. Lett. **35**, *25*, 1678 (1975).
[7] Д.Г. Санников. Кристаллография **41**, *1*, 5 (1996).
[8] S. Shimomura, H. Tarauchi, N. Hamaya, Y. Fujii. Phys. Rev. **B54**, *10*, 6915 (1996).
[9] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **65**, *7*, 1963 (1996).
[10] K. Gesi. Кристаллография **44**, *1*, 89 (1999).
[11] О.Г. Влох, А.В. Китык, В.Г. Грибик, О.М. Мокрый. ФТТ **30**, *8*, 2554 (1988).
[12] Д.Г. Санников. Кристаллография **36**, *4*, 813 (1991).