

Возможное экспериментальное разделение механизмов фазовых переходов под давлением

© А.Ю. Гуфан

Институт радиотехники и электроники РАН,
Москва, Россия

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: alexander.gufan@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2011 г.)

Рассмотрены две феноменологические модели фазовых переходов, происходящих под действием изотропного давления, основанные на разных предположениях о механизме перехода: модель Мотта (неравновесный термодинамический потенциал Гельмгольца является гладкой непрерывной функцией объема элементарной ячейки и характеризуется двумя точками перегиба) и модель Э. Ферми (при повышении давления происходит изменение основного состояния атомов вещества за счет изменения взаимного положения двух нижних уровней энергии, вследствие чего термодинамический потенциал элементарной ячейки является кусочно-непрерывной функцией объема ячейки). Проведен подробный анализ следствий обеих моделей, а также получены критерии, позволяющие определить применимость этих моделей для описания фазовых переходов в конкретных веществах. Применение полученных критериев и выбранной с их помощью модели продемонстрировано на примере фазового перехода, наблюдаемого в Se.

Автор глубоко признателен РФФИ за поддержку работы (гранты № 10-02-00826а, 10-05-00258а).

1. Введение

Фазовые переходы (ФП) в конденсированных средах, происходящие под влиянием механических напряжений (σ_{ik}), интересуют широкий круг специалистов, от занимающихся решением инженерных задач, до тех, кто исследует фундаментальные проблемы строения и состава внутренних оболочек Земли и других планет [1]. Особый интерес вызывают наиболее распространенные в природе и подробно исследованные экспериментально ФП, инициированные влиянием изотропного давления (σ) [1–4] ($\sigma = \text{sp } \sigma_{ik}$, далее σ — просто давление).

ФП, вызванные изменением температуры, в основном определяются балансом энтальпийного и энтропийного слагаемых свободной энергии. ФП, индуцированные давлением, связаны с балансом различных слагаемых энтальпии вещества. Чтобы выделить эту особенность, ниже рассмотрены ФП при $T = 0$.

Описывая изоструктурный ФП под давлением, происходящий в металлическом Се при $\sigma = 0.7$ ГПа, Ферми предположил, что при повышении давления происходит изменение взаимного положения двух нижних уровней энергии электронов, соответствующих $5s$ - и $6d$ -состояниям.¹ Атомы Се в этих состояниях, при $\sigma = 0$, характеризуются объемами $v_{0,1} > v_{0,2}$. В соответствии с предположением Ферми, под влиянием σ металл переходит в более плотное состояние именно за счет изменения структуры электронной оболочки.

¹ В настоящее время для описания инициированного давлением ФП в металлическом цери принята модель, более адекватная физике процесса, учитывающая переход $4f$ электрона в зону проводимости. Как видим, современная модель также эксплуатирует идею Ферми о двух разных состояниях атомов Се: Ce^{3+} и Ce^{4+} .

В последние годы аналогичные „локальные“ механизмы, определяющие природу ФП под давлением, широко обсуждаются в литературе.

Так, расчеты зависимости энергии основного состояния (ε) элементарных ячеек ряда соединений от объема (v) $\varepsilon = \varepsilon(v)$ показывают, что механизм, аналогичный механизму Ферми, может определять ФП, происходящие под влиянием давления в широком классе соединений. В частности, различные методы расчета энергии [5–9] элементарных ячеек нитридов In [5,6,8], Al [6,7], Ga [6,8], В [6], Ti [9] выявили, что в этих соединениях при низких давлениях наиболее стабильной является элементарная ячейка, соответствующая структуре вюрцита. При более высоких давлениях стабилизируется состояние, соответствующее структуре типа NaCl. Локальный тип механизмов ФП (механизм Ферми) обсуждается во всех моделях магнитных ФП, связывающих изменение магнитной и кристаллохимической структуры вещества с изменением спинового состояния атомов переходных элементов [10–13]. Высокоспиновое состояние обычно стабильно при низких давлениях, а низкоспиновое — при высоких [10,12,14–16].

При обсуждении ФП металл–изолятор Мотт предложил другой „глобальный“ механизм „изоструктурных“ ФП под действием σ [4]. Модель Мотта предполагает, что неравновесный термодинамический потенциал Гельмгольца (F),² приходящийся в среднем на одну элементарную ячейку ($f = F/N$, где N — число ячеек), является гладкой непрерывной функцией объема

² Рассматриваемая ниже функция $F(v)$, точнее $f((v_0 - v)/v_0) \equiv f(y)$ — фактически является потенциалом Ландау, но в отличие от теории ФП второго рода (ФП2) параметр порядка (ПП) y не нарушает симметрию состояния вещества.

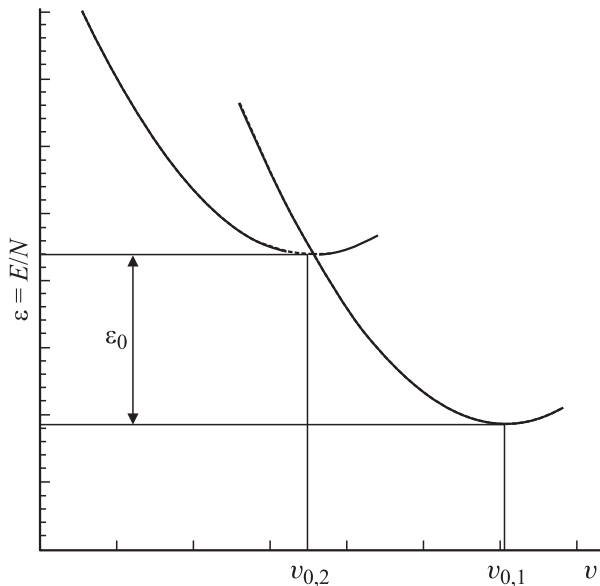


Рис. 1. Вид зависимости внутренней энергии элементарной ячейки от ее объема в модели Ферми, предполагающей существование двух низкоэнергетических состояний. Обозначения $v_{0,1}$, $v_{0,2}$, ε_0 (см. в тексте).

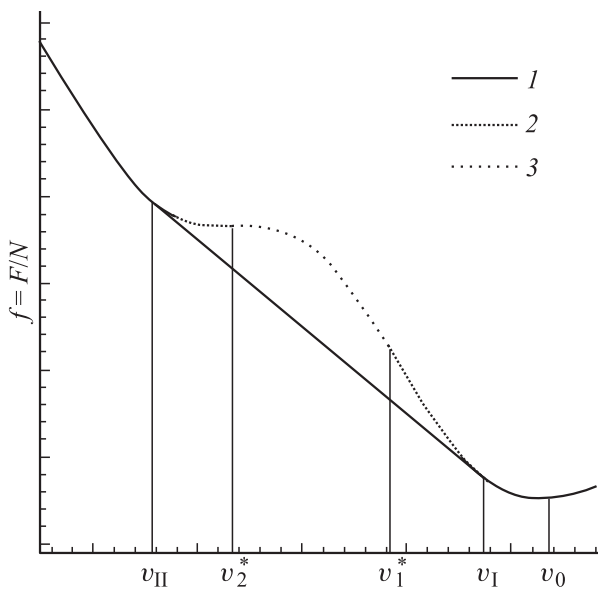


Рис. 2. Вид зависимости неравновесной свободной энергии Гельмгольца, приходящейся на одну элементарную ячейку от объема ячейки (v) в модели M . Отрезок MN — конода, определяющая зависимость свободной энергии от объема для смеси фаз высокого и низкого давления. 1–3 — зависимости $f(v)$, соответствующие стабильным, метастабильным и лабильным состояниям ячейки. $v_0 = v(\sigma = 0)$, $v_{I,II} = v(\sigma = \sigma_{I,II})$, $v_{1,2}^* = v(\sigma = \sigma_{1,2}^*)$ (см. текст).

ячейки (v), характеризующейся двумя точками перегиба (рис. 1.15 в [4]). Последнее существенно отличает модель Мотта от модели Ферми, в которой термодинамический потенциал f элементарной ячейки при $T = 0$ является кусочно-непрерывной функцией объема ячейки.

Часто в моделях Ферми при значениях v , соответствующих непрерывной зависимости $f(v)$, в пределах точности экспериментов при высоких давлениях $f(v)$ может быть аппроксимирована квадратичным полиномом. В [17] была предложена квантовомеханическая модель, приводящая к свободной энергии, соответствующей модели Мотта.

Задача настоящей работы — выявить различия в предсказаниях характеристик ФП, получаемых на основе модели Мотта и на основе модели Ферми.

2. Параметры порядка, характеризующие фазовые переходы под давлением

ФП под действием σ , согласно принципу Кюри, могут происходить без изменения структуры и симметрии. Для описания изосимметричных ФП достаточно рассматривать только $f = f(v)$. Однако подавляющее большинство ФП под давлением характеризуется изменением симметрии и структуры [2–4]. Для их теоретического описания почти во всех известных нам работах, кроме [18], полагают, что изменение объема вещества под давлением является эффектом вторичным. Изменение объема $y = (v_0 - v)/v_0$ как эффект вторичный определяется взаимодействием компонент тензора деформации (u_{ik}) с „собственным“ [19] параметром порядка (ПП) η , который определяет изменение симметрии [20] и/или структуры [21–23] вещества.

Однако, согласно термодинамике [20], характеристикой вещества, непосредственно реагирующей на приложенное изотропное внешнее давление, является его объем. Из этого следует, что изменение симметрии и структуры фаз низкого давления происходит за счет существенно нелинейных взаимодействий различных степеней свободы кристаллической структуры, обозначаемых нами η , с деформацией объема кристалла (y).³ Построенные ниже термодинамические модели, задача которых описать ФП, инициированные давлением, содержат предположение, что изменение симметрии — это эффект вторичный (несобственный). Такое предположение не противоречит тому, что именно изменение симметрии может существенно определять термодинамику ФП и изменение свойств вещества. В частности, это очевидно, если энергия (E_{int}) нелинейных взаимодействий η и v , которую в первом приближении можно записать в виде $E_{\text{int}} = -g\eta^2(v_0 - v(\sigma))/v_0 \equiv -g\eta^2 y$, не мала по сравнению с энергией $E_{\text{el}}^{(0)} = a_1\eta^2$, определяющей устойчивость структуры, стабильной при низких давлениях относительно флуктуаций η . Подчеркнем: в

³ Под степенями свободы кристаллической структуры подразумеваются возможные относительные смещения атомов, упорядочения в распределении направленных связей и/или в размещении различных сортов атомов на узлах кристаллической решетки, изменения спинового состояния атомов и т.п. Если какие-либо из этих степеней свободы определяют симметрию одной из фаз, то их принято называть параметрами порядка Ландау.

нашем рассмотрении, в отличие от теории ФП второго рода Ландау (ФП2), предполагается, что $a_1 > 0$ и не меняет знак. Здесь v_0 и $v(\sigma)$ — объем элемента структуры кристалла (примитивной ячейки, атома, иона. . .) при $\sigma = 0$ и $\sigma \neq 0$, y — относительное сжатие (деформация объема) элемента структуры.

Таким образом, при построении теории ФП под давлением необходимо учитывать собственный или ведущий изоструктурный ПП (y), описывающий сжатие вещества, и, в данном случае, несобственные ПП Ландау η_i , нарушающие симметрию и/или изменяющие структуру [19–23].

3. Модель Мотта

Ограничим наше рассмотрение тем, что, реализуя гипотезу Мотта о зависимости неравновесного потенциала f от y , примем в качестве $f(y)$ полином четвертой степени

$$f(y) = c_1 y + (c_2/2)y^2 + (c_3/3)y^3 + (c_4/4)y^4, \quad (1)$$

где $c_1 = -\sigma$; c_i при $i = 2, 3, 4$ — эффективные константы жесткости i -го порядка.

Заметим, что в рамках модели (1) при условии, что $f(y)$ удовлетворяет условиям гипотезы Мотта, можно описать как однофазные состояния (фаза высокого и фаза низкого давления), так и „неоднородное“ состояние, которое в приближении идеальных растворов проявляет себя как смесь фазы высокого и низкого давления, т.е. как двухфазное состояние [24].

При сравнении результатов теории, основанной на модели (1), с результатами экспериментов возникают сложности, обусловленные точностью измерения анизотропных констант жесткости 3-го и 4-го порядков, и усредненных констант c_3 и c_4 . Однако, как показано далее, модель (1) приводит к ряду качественных результатов, допускающих экспериментальную проверку, без точного знания численных значений c_3 и c_4 . Кроме того, в ряде случаев трудности в определении c_3 и c_4 могут быть преодолены [25].⁴

4. Результаты анализа модели Мотта

Для того чтобы $f(y)$ (1) характеризовалась двумя точками перегиба и описывала все три возможных состояния вещества (однородные фазы низкого и высокого давления и „двухфазное“ состояние), должны выполняться следующие неравенства:

$$c_2, c_4 > 0, \quad c_3 < 0 \quad \text{и} \quad 2c_3^2 < 9c_2c_4 < 3c_3^2. \quad (2)$$

Если для конкретного вещества $9c_2c_4 < 2c_3^2$, то в этом веществе уже при нулевых давлениях часть элементарных ячеек будет находиться в состоянии, характерном

⁴ Анизотропные константы жесткости 3-го и 4-го порядков для ряда веществ считаются установленными, но с большой неопределенностью. В ряде случаев разброс значений констант жесткости 3-го порядка, полученных в разных работах, достигает 30%.

для фазы высокого давления. Если же $3c_2c_4 > c_3^2$, то вещество при изменении σ будет изменять свое состояние непрерывно. Модель (1) предсказывает, что при выполнении условий (2) и достаточно низких давлениях

$$\sigma < \sigma_0 \equiv (c_3/3)[(2/9)c_3^2/c_4^2 - c_2/c_4]^{1/2} \quad (3)$$

вещество будет находиться в фазе низкого давления (фазе I), в которой средняя деформация элементов структуры $y \leq y_I$. Ниже введены обозначения

$$y_{I,II} = -(1/3)c_3/c_4 \mp [(1/3)c_3^2/c_4^2 - c_2/c_4]^{1/2}. \quad (4)$$

Если при росте давления σ достигает значения $\sigma = \sigma_0$, то вещество переходит в неоднородное состояние, в котором равновесно сосуществуют ячейки с деформацией $y = y_I$ и $y = y_{II}$ ($y_{II} > y_I$).⁵

При повышении давления до $\sigma > \sigma_0$ вещество становится снова однородным со средней деформацией ячеек $y > y_{II}$. Таким образом, согласно модели (1), ФП между фазами низкого и высокого давления протекает при постоянном давлении $\sigma = \sigma_0$ через состояние смеси фаз I и II. Заметим, что взаимный раствор фаз I и II при $\sigma = \sigma_0$, согласно модели Мотта (1), является идеальным.

В двухфазном состоянии, реализующемся при $\sigma = \sigma_0$ (3), равновесное процентное содержание (ρ) ячеек в состоянии, характерном для фазы высокого давления II ($y = y_{II}$), определяется линейным соотношением

$$\rho = (y - y_I)/(y_{II} - y_I). \quad (5)$$

Энергии E_{II} и E_I фаз высокого и низкого давления при деформациях $y = y_I$ и $y = y_{II}$ различны:

$$\begin{aligned} E_{I,II} &= -(c_4/4)[(2/9)c_3^2/c_4^2 - c_2/c_4] \\ &\times [2/3(c_3^2/c_4^2) - (c_2/c_4)] \mp (c_3/3)[(2/9)c_3^2/c_4^2 - c_2/c_4] \\ &\times \sqrt{1/3(c_3^2/c_4^2) - c_2/c_4}. \end{aligned} \quad (6)$$

Это обусловлено тем, что в неоднородном состоянии вещества для достижения определенных деформаций \bar{y} : $y_I < \bar{y} < y_{II}$ необходимо совершить работу

$$\begin{aligned} A(\bar{y}) &= \int_{y_I}^{\bar{y}} \sigma(y) dy = E(\bar{y}) - E(y_I) \\ &= \left\{ (c_3/3)[2/9(c_3/c_4)^2 - (c_2/c_4)] \right\} \\ &\times \left\{ \bar{y} + \frac{c_3}{3c_4} + [1/3(c_3/c_4)^2 - c_2/c_4]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Согласно (1), при ударной (адиабатической, неравновесной) нагрузке однородное состояние фазы I может сохраняться вплоть до величины $y_1^* > y_I$. Аналогично, при достаточно быстром снятии напряжений однородное

⁵ Известно, что в эластичной среде ионы разных радиусов должны агрегироваться. Однако агрегации, обусловленной упругими деформациями среды, препятствуют более короткодействующие силы отталкивания [24].

состояние фазы II может сохраняться вплоть до деформаций y_2^* : $y_2^* < y_{II}$. Здесь $y_1^* < y_2^*$ и они определяются соотношениями

$$y_{1,2}^* = (c_3/3c_4) \mp (1/3^{1/2}) [1/3(c_3/c_4)^2 - c_2/c_4]^{1/2}. \quad (8)$$

Значения деформаций кристалла y , удовлетворяющие неравенствам $y_1^* < y < y_2^*$, могут реализоваться только в неоднородном состоянии, так как при этих деформациях должен наблюдаться спиноподобный распад однородного состояния, с образованием смеси ячеек двух фаз. Приведем значения давлений, ограничивающих область лабильности однородных состояний $\sigma_1^* \leq \sigma \leq \sigma_2^*$, где:

$$\sigma_{1,2}^* = c_3/3 \left((2/9)c_3^2/c_4^2 - c_2/c_4 \right) \pm (2/3^{3/2})c_4 \times [(1/3)(c_3^2/c_4^2) - c_2/c_4]^{3/2}. \quad (9)$$

Соотношения (8)–(9) позволяют вычислить предельное значение скрытой теплоты, выделяющейся при переходе метастабильного однородного состояния в стабильное состояние смеси фаз I и II при $\sigma = \sigma_1^*$ и $\sigma = \sigma_2^*$, и другие термодинамические характеристики ФП.

5. Понижение симметрии при фазовых переходах, описываемых моделью Мотта

Далее принято, что понижение симметрии при ФП, инициированных давлением — эффект вторичный, обусловленный нелинейными взаимодействиями y и ПП Ландау η_i . В простейшем случае релевантный ПП η — однокомпонентный. В этом случае неравновесный потенциал Гельмгольца, приходящийся на одну элементарную ячейку, может быть записан в виде

$$f = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 - g\eta^2y + \frac{c_2}{2}y^2 + \frac{c_3}{3}y^3 + \frac{c_4}{4}y^4 - \sigma y. \quad (10)$$

В отличие от теории Ландау ФП2, в потенциале (10) предполагается, что $a_1 > 0$, $g > 0$ и они не зависят от давления. Получаемые из (10) уравнения состояния

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 - gy) = 0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -(\sigma + g\eta^2) + c_2y + c_3y^2 + c_4y^3 = 0 \quad (11)$$

имеют два типа решений: 1) высокосимметричные ($\eta = 0$); 2) низкосимметричные ($\eta \neq 0$). В пространстве (σ, a_1) область устойчивости высокосимметричных состояний относительно флуктуаций η ограничена линией

$$\sigma = c_2(a_1/g) + c_3(a_1/g)^2 + c_4(a_1/g)^3. \quad (12)$$

Линия (12) (линия ABCD на рис. 3) представляет собой также линию бифуркации решений уравнения состояния, определяющего величину $\eta(a_1, \sigma)$ в низкосимметричных фазах. Вблизи этой линии существуют малые решения $\eta(a_1, \sigma)$ уравнений (11), стабильные вблизи и правее линии CD.

На плоскости (σ, a_1) видны также две линии бифуркации решений уравнений состояния (11), определяющих величину $y(a_1, \sigma)$ в высокосимметричных фазах (EF и GH на рис. 3),

$$\sigma(a_1)^{(1,2)} = \frac{c_3}{3} \left(\frac{2}{9} \frac{c_3^2}{c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} \right) \mp \frac{2c_4}{3\sqrt{3}} \times \left(\frac{c_3^2}{3c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} \right)^{3/2}; \quad a_1 > a_1^*. \quad (13)$$

Если $\frac{c_3^2}{3c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} + \frac{g^2}{4a_1c_4} > 0$ (*), то линия

$$a_1 \geq a_1^* = -\frac{c_3g}{3c_4} - \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{c_4a_2}{g} \left[\frac{c_3^2}{3c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} + \frac{g^2}{2a_2c_4} \right]^{3/2};$$

$$\sigma^*(a_1) = \frac{c_3}{3} \left(\frac{2}{9} \frac{c_3^2}{c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} \right) \quad (14)$$

(линия RT на рис. 3) представляет собой линию изоструктурного ФП первого рода, (ФП1) между двумя высокосимметричными фазами, соответствующими большему и меньшему решениям y_1 и y_2 уравнений (11)

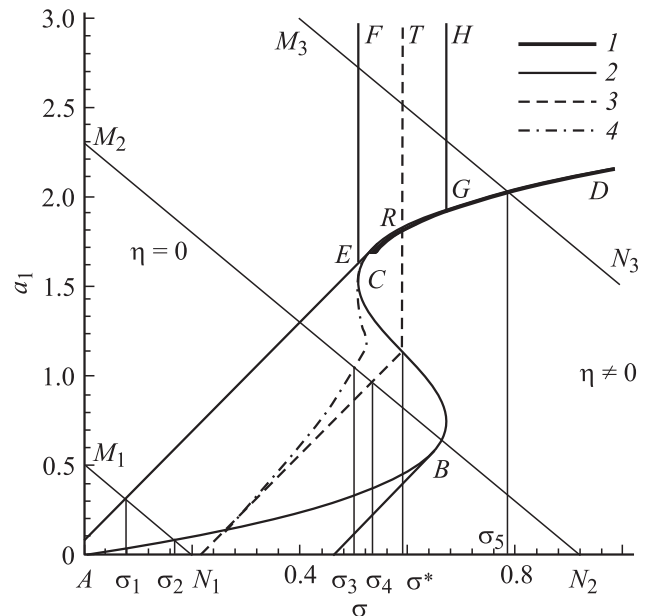


Рис. 3. Фазовая диаграмма в пространстве (a_1, σ) , соответствующая модели Мотта (10), учитывающей возможность понижения симметрии, инициированного изменением объема. 1 — линии ФП2; 2 — линии потери устойчивости фаз высокого и низкого давления; 3 — линии равенства энергий симметричных фаз, соответствующих „малому“ и „большому“ решениям уравнений состояния (11); 4 — линии равенства энергий высоко- и низкосимметричных фаз. M_1N_1, M_2N_2, M_3N_3 — качественно различающиеся термодинамические пути на (σ, a_1) фазовой диаграмме. Отличие определяется выбором начальных (при $\sigma = 0$) значений a_1 . ABCD — граница лабильности фазы $\eta = 0$, FE — граница лабильности фазы $\eta = 0$ при реализации „большого“ решения соответствующего уравнения состояния, GH — меньшего; RT — линия изоструктурного фазового перехода при $\eta = 0$.

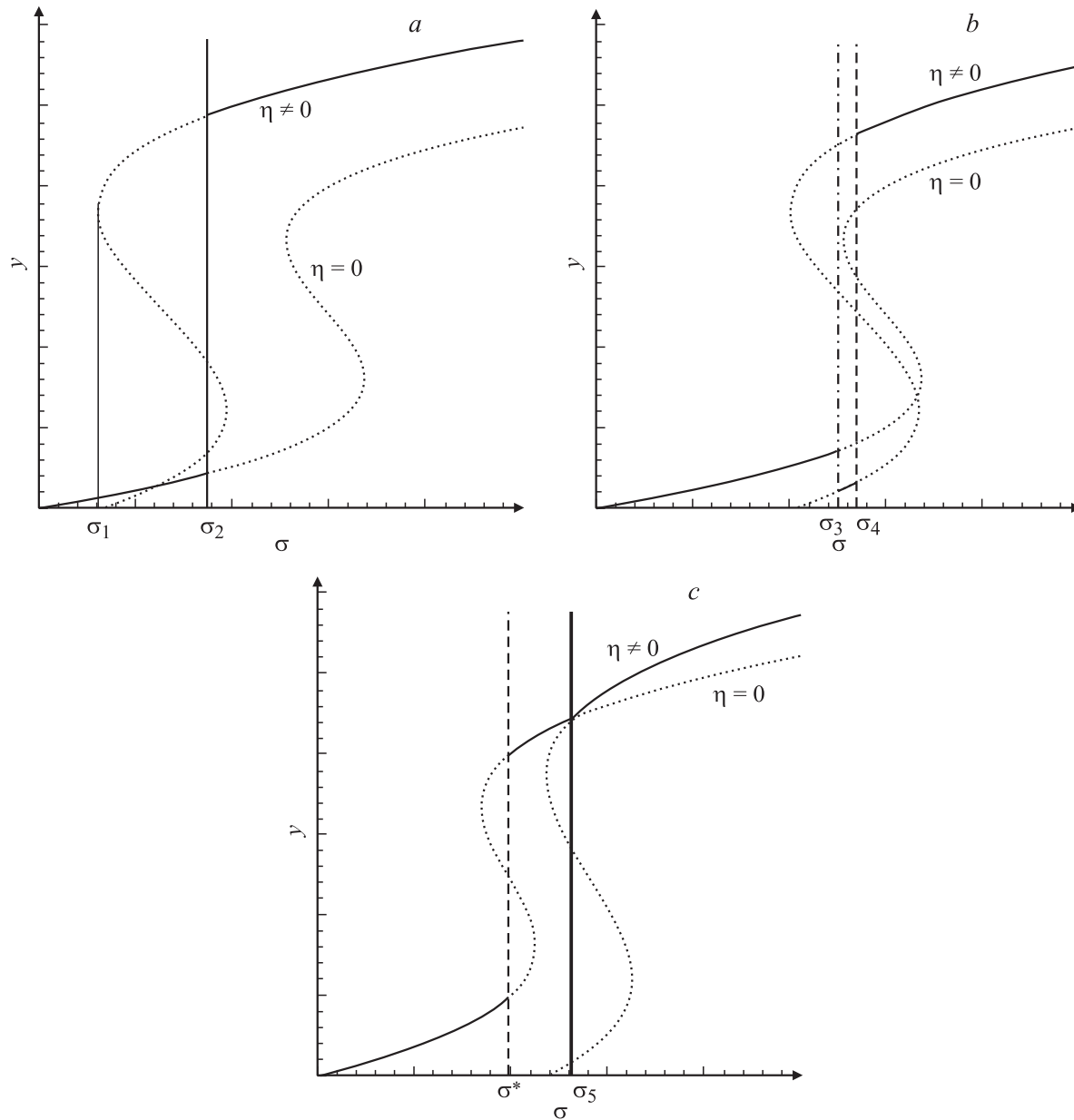


Рис. 4. Качественный вид зависимости объемной деформации ячейки $y = (v_0 - v)/v_0$ в модели Мотта (10) от σ . Части *a*, *b* и *c* соответствуют термодинамическим путям M_1N_1 , M_2N_2 , M_3N_3 на рис. 3. Физический смысл σ_1 , σ_2 , σ_3 , σ_4 и σ_5 ясен из сравнения с рис. 3, выражение для σ^* дано в (14). Особенность изменения y при $\sigma_3 < \sigma < \sigma_4$ обусловлена неполнотой модели (10), приведшей к нарушению правила фаз Гиббса (аналогичные случаи подробно разобраны в [25]).

при $\eta = 0$. При выполнении (*) линия изоструктурного ФП начинается непосредственно на линии потери устойчивости обеих высокосимметричных фаз.⁶

Если же неравенство (*) имеет противоположный знак, то линия изоструктурного ФП между высоко-

симметричными фазами также будет проходить вдоль линии (15), но начинаться будет от точки пересечения с линией ФП1 между высоко- и низкосимметричными фазами. Обозначим эту точку a^{**} , т. е. в неравенстве (14) a_1^* следует заменить на a_1^{**} . Если рассмотреть потенциал, более полно учитывающий взаимодействия между η и y , чем потенциал (10), то каждая из точек пересечения двух линий ФП1 или линии ФП2 и ФП1 перейдет в две трехфазные точки в полном соответствии с правилом фаз Гиббса [20,26,27].

Для полноты представления о ФП и изменениях свойств, предсказываемых на основе модели (10) на

⁶ По аналогии с результатами [27] очевидно, что усложнение модели (10) учетом дополнительных взаимодействий снимет возникающие при таком расположении линий фазовых переходов формальные проблемы. Дело в том, что линия потери устойчивости высокосимметричных фаз (12) вблизи точки пересечения с линией (14) приобретает ряд черт, характерных для границы ФП1. В более полных моделях линия (12) вблизи этой точки заменяется двумя линиями ФП1 [27].

фазовой диаграмме (рис. 3), проведено три качественных различающихся варианта термодинамических путей в пространстве (σ, a_1) , обозначенных лучами M_1N_1 , M_2N_2 , M_3N_3 . Поскольку вдоль этих лучей σ и a_1 связаны соотношением $\sigma = a_1 \cdot \text{const}$, зависимость $y(\sigma)$ вдоль каждого термодинамического пути можно представить так, как это изображено на рис. 4, a – c .

Таким образом, если вещество характеризуется малой обобщенной жесткостью a_1 относительно флуктуаций какого-либо ПП η , т.е. $a_1 < a_1^*$ или a^{**} , то при росте давления в этом веществе будет наблюдаться ФП1 между высокосимметричной и низкосимметричной фазами. Если же $a_1 > a_1^*$ или a^{**} , то линия ФП1 расщепится на линию изоструктурного ФП (при более низких давлениях) и линию ФП2, происходящего с понижением симметрии при более высоких давлениях.

6. Модель Ферми

Согласно идее Ферми, рассмотрим кристалл, состоящий из одинаковых атомов, каждый из которых может находиться в двух состояниях, характеризующихся различающимися объемами $v_1(\sigma)$ и $v_2(\sigma)$ и сжимаемостями (\bar{k}'_1, \bar{k}'_2) . Выразим среднюю эластическую энергию $\varepsilon(v, \eta)$, приходящуюся на один атом этого кристалла, через его объем, зависящий от давления ($v = v(\sigma)$), жесткость атома в разных состояниях (k_1 и k_2) и вероятность реализации этих состояний $\rho_1 \equiv (1 - \rho)$ и $\rho_2 \equiv \rho$ ⁷

$$\varepsilon = \frac{E}{N} = (1 - \rho) \frac{k_1 x_1^2}{2} + \rho \left(\frac{k_2 (x_2 - x_0)^2}{2} + \varepsilon_0 \right) - (\sigma - g\eta^2)[(1 - \rho)x_1 + \rho x_2] + B\rho(1 - \rho) + a_1\eta^2 + a_2\eta^4. \quad (15)$$

В (15) k_1 и k_2 — константы объемных жесткостей атомов в состояниях 1 и 2; B , как и в классических работах по теории растворов Френкеля, Пинесса, Гугенгейма, зависит от k_1 и k_2 ⁸ и определяет избыточную энергию смещения атомов в состояниях 1 и 2; ρ — вероятность обнаружить атомы в состоянии, метастабильном при $\sigma = 0$, отмеченном индексом 2; $\varepsilon_0 (> 0)$ — разница значений минимальных энергий, соответствующих двум состояниям (рис. 1). В фазе низкого давления (фаза 1) все атомы находятся в состоянии 1. Если бы не было взаимодействия с дополнительной степенью свободы, обозначенной η , то жесткость $k_i \equiv \partial\sigma/\partial x_i$, где σ — внешнее давление, а x_i — деформация объема в состоянии $i = 1, 2$. Физический смысл x_0 — деформация объема атома, которая возникла бы при условии, что при $\sigma = 0$ состояние 2 было бы стабильным.

⁷ Слова „атом“ или „ион“ в приводимых ниже описаниях вычислений вполне можно заменить на слова „молекула“ или „элементарная ячейка“. Объем, жесткость и два состояния могут характеризовать любой элемент структуры кристалла.

⁸ В [28] рассмотрен вариант модели Ферми, в котором $B = D(x_2 - x_1)$, что, видимо, более реалистично.

Для того чтобы отделить эффекты, вызванные изменением состояния ионов, предполагается, что $G \equiv g^2/(2a_2k^*) < 1$, где $k^* = k_1k_2/(k_2 - k_1) > 1$, и в отличие от теории Ландау переходов второго рода [20,28] положим $2\alpha = (2a_1/gx_0) > 1$.

7. Результаты анализа модели Ферми при $g = 0$

Для упрощения вида уравнений перейдем к безразмерным величинам

$$e_0 \equiv \varepsilon_0/\varepsilon^* < 1, \quad \text{где } \varepsilon^* \equiv k^*x_0^2/2, \\ \Sigma \equiv \sigma/k^*x_0; \quad b = B/\varepsilon^*; \quad Z_1 \equiv x_1/x_0; \\ Z_2 = x_2/x_0; \quad \theta^2 \equiv g\eta^2/k^*x_0. \quad (16)$$

Решения уравнений состояния, определяющие фазы вещества, будем характеризовать значениями ρ и θ . Всего, согласно модели (15), возможны шесть типов фаз:

$$(0, 0); \quad (1, 0); \quad (\rho, 0); \quad (0, \eta); \quad (1, \eta); \quad (\rho, \eta). \quad (17)$$

При $g = 0$ на фазовой диаграмме (Σ, b) проявляются фазы $(0, 0)$, $(1, 0)$ и $(\rho, 0)$.⁹ Фазы $(0, 0)$ и $(1, 0)$ устойчивы относительно флуктуаций ρ соответственно при

$$b > -(1 - \Sigma)^2 + 1 - e_0, \quad (18)$$

$$b > (1 - \Sigma)^2 - 1 + e_0. \quad (19)$$

Флуктуации ρ могут разрушить эти „предельные“ фазы только при $b < 0$. При $b < 0$ между параболой (18) и (19) расположена область стабильности фазы $(\rho, 0)$. Подчеркнем, что неучтенные в (18), (19) флуктуации η сильно ограничивают область устойчивости фазы $(\rho, 0)$ при больших σ условием: $b < 0$ и

$$b > (\Sigma - 1)[(\Sigma - 1)^2 - 1 + e_0] \\ \times [(k^*/k_2 + k^*/k_1)\Sigma + 1 - 2\alpha]^{-1}. \quad (20)$$

На рис. 5 приведена фазовая диаграмма, соответствующая модели Ферми при $g = 0$, дополненная границей устойчивости фазы $(\rho, 0)$ к флуктуациям η (20). При $g \neq 0$ часть линии (20) (AK_1) служит линией ФП2 между фазами $(\rho, 0)$ и (ρ, η) . При $b < -e_0$ и выполнении (20) основное состояние соответствует однофазному („неоднородному“) состоянию $(\rho, 0)$. В треугольнике $H_1K_1H_2$ стабильна фаза $(0, 0)$. Выше H_1K_1 и при $0 < \Sigma < 1 - \sqrt{1 - e_0}$ в кристалле, состоящем в основном из атомов в состоянии 1, могут существовать области, состоящие из атомов в состоянии 2. Линии ФП1 между $(0, 0)$ и $(1, 0)$ проходят по лучам $\Sigma = 1 \mp \sqrt{1 - e_0}$, $b > 0$ (линии K_1G_1 и K_2G_2 на рис. 5). При $1 - \sqrt{1 - e_0} < \Sigma < 1 + \sqrt{1 - e_0}$ и $b > 0$ стабильна фаза $(1, 0)$.

⁹ Подчеркнем, что фаза $(\rho, 0)$ при $T = 0$ и $B = \text{const}$ проявляет ряд свойств двухфазного состояния, описанного в разделе 3. То, что состояние $(\rho, 0)$, согласно модели Ферми, это отдельная фаза, имеющая характерную именно для нее конечную сжимаемость, можно показать, включив в рассмотрение энтропию свободного объема $S = -\ln(1 - y)$.

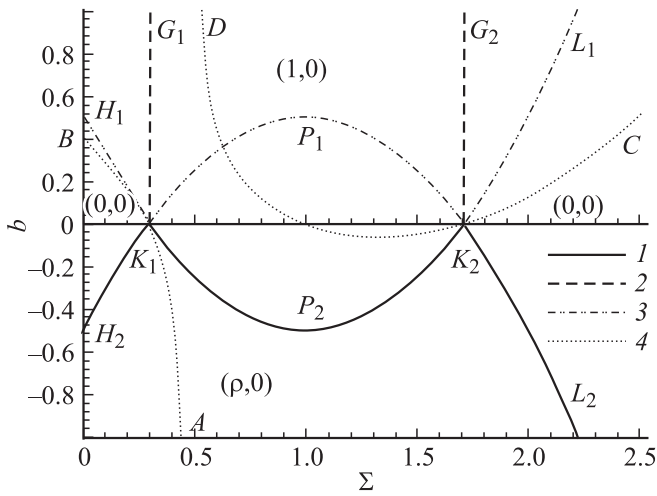


Рис. 5. Фазовая диаграмма в пространстве (Σ, b) , соответствующая потенциалу (15) при $g = 0$ и $\alpha > 1/2$. Линии CK_2D и AK_1B — две ветви линии (20) при $0.5 < \alpha < 1$; 1 — границы ФП2; 2 — линии равенства энергий фаз; 3 — границы лабильности метастабильных фаз; 4 (AB и CD) — формально проведенные линии, на которых полный гесссиан энthalпии (15) (при $g \neq 0$) обращается в нуль. $H_1K_1P_2K_2L_1$ — граница лабильности фазы $(1, 0)$; $H_2K_1P_1K_2L_2$ — граница лабильности фазы $(0, 0)$; K_1G_1 и K_2G_2 — линии равенства энергий фаз $(0, 0)$ и $(1, 0)$.

8. Описание низкосимметричных фаз в модели Ферми

Из рис. 5 очевидно, что вся плоскость (Σ, b) покрыта областями стабильности фаз $(0, 0)$, $(1, 0)$ и $(\rho, 0)$. Проявление низкосимметричных фаз на фазовой диаграмме (Σ, b) обусловлено выигрышем в энергии, стабилизирующей фазу.

Фаза $(0, \eta)$ характеризуется величинами

$$Z_1 = k^*/k_1[(\Sigma - \alpha G)][1 - (k^*/k_1)G]^{-1}, \quad (21)$$

$$\theta^2 = G[k^*/k_1(\Sigma - \alpha)][1 - (k^*/k_1)G]^{-1} \quad (22)$$

и энергией $\varepsilon(0, \eta) = \varepsilon(0, 0) - (\sigma g - k_1 a_1)^2 / [2k_1(2a_2 k_1 - g^2)]$.

Из этого ясно, что если бы вблизи линии $\Sigma = (k_1/k^*)\alpha$ ($b > 0$) были бы устойчивы относительно флуктуаций только две фазы: $(0, 0)$ и $(0, \eta)$, то между ними вдоль луча $b > 0$ и $\sigma = (k_1 a_1 / g)$ проходила бы граница ФП2. Однако необходимо учесть конкуренцию этих двух фаз, например с фазой $(1, \eta)$.

Устойчивость фазы $(0, \eta)$ относительно флуктуаций ρ определяется двумя неравенствами.

Если $\Sigma < \Sigma_0 = 1 - (k^*/k_1 - \alpha)G$, то область устойчивости фазы $(0, \eta)$ определяется условием

$$\Sigma < [1 - (k^*/k_1)G] \left[1 - \sqrt{1 - e_0 - b} \right] + \alpha G. \quad (23)$$

Если $\Sigma > \Sigma_0$, то область устойчивости фазы $(0, \eta)$ соответствует условию

$$\Sigma > [1 - (k^*/k_1)G] \left[1 + \sqrt{1 - e_0 - b} \right] + \alpha G. \quad (24)$$

Для фазы $(1, \eta)$ значения x_2 и η определяются соотношениями

$$Z_2 = [1 + (k^*/k_2)(\Sigma - \alpha G)][1 - (k^*/k_2)G]^{-1}, \quad (25)$$

$$\theta^2 = G[(k^*/k_2)\Sigma - 1 + \alpha](1 - (k^*/k_2)G)^{-1}. \quad (26)$$

Из (25) и (26) видно, что ограничение на стабильность фазы $(1, \eta)$ следует из положительной определенности $[(x_2/x_0) - 1]$, а положительность θ^2 достигается при более низких давлениях

$$\begin{aligned} \Sigma((Z_2 - 1) > 0) - \Sigma(\theta^2 > 0) \\ = (k_2/k^*)(1 - \alpha)[1 - (k^*/k_2)G]. \end{aligned} \quad (27)$$

Введем обозначения Σ^\pm , определяющие граничные давления

$$\Sigma^\pm = [1 - (k^*/k_1)G] \left[1 \pm \sqrt{1 - e_0 + b} \right] - (1 - \alpha)G. \quad (28)$$

Видно также, что именно фаза $(1, \eta)$, стабильная относительно флуктуаций ρ при давлениях Σ , лежащих в интервале между Σ^- и Σ^+ , составляет конкуренцию фазе $(0, \eta)$ и при повышении давления сменяет фазу $(0, 0)$ путем фазового перехода первого рода.

Точно так же, как и в случае фаз $(0, 0)$ и $(0, \eta)$, фаза $(1, \eta)$ путем перехода второго рода сменяла бы фазу $(1, 0)$ при давлениях, превышающих давление $\Sigma(\theta^2 \geq 0)$ (27), если бы вблизи линии $\Sigma = k_2/k^*(1 - \alpha)$, $b \geq 0$ были устойчивы относительно флуктуаций только эти две фазы. Более полный учет конкуренции всех шести типов фаз (17) приводит к фазовой диаграмме, изображенной на рис. 6.

Проиллюстрируем расчет линий на рис. 6. Например, фаза (ρ, η) характеризуется

$$\begin{aligned} Z_1 = (k^*/k_1)[\Sigma - (\alpha - \rho)G] \left\{ 1 - G[(k^*/k_1)(1 - \rho) \right. \\ \left. + (k^*/k_2)\rho] \right\}^{-1}, \quad Z_2 - 1 = (k_1/k_2)Z_1, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \theta^2 = G \left\{ \left[\frac{k^*}{k_1}(1 - \rho) + \frac{k^*}{k_2}\rho \right] \Sigma + \rho - \alpha \right\} \\ \times \left\{ 1 - G \left[\frac{k^*}{k_1}(1 - \rho) + \frac{k^*}{k_2}\rho \right] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (30)$$

Зависимость ρ от σ в фазе (ρ, η) , а следовательно и в уравнениях (29), (30), определяется уравнением третьей степени по ρ , которое, проще всего записать, введя обозначение $\Psi = [\Sigma - (\alpha - \rho)G] \{1 - G[(k^*/k_1) - \rho]\}$,

$$\rho = [(\Psi - 1)^2 - 1 + e_0 + b]/(2b). \quad (31)$$

Используя (31) и сведения из теории результатов [27], можно получить аналитический вид зависимости $e(\rho, \eta)$ как функции Σ и b , а также другие сведения, необходимые для установления связи между линиями на фазовой (Σ, b) диаграмме состояний и параметрами,

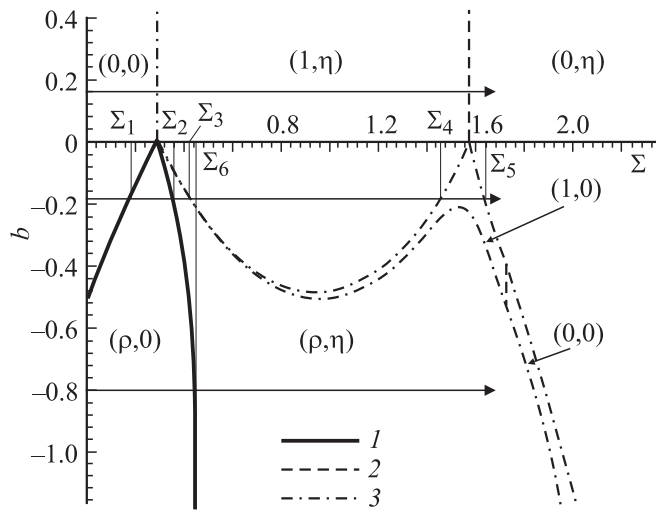


Рис. 6. Диаграмма состояний, соответствующая потенциалу (15) при $0.5 < \alpha < 1$. 1 — линия ФП II; 2 — линия изоструктурного ФП; 3 — линии равенства энергий.

определяющими микроскопическое выражение для энергии модели Ферми (15). Подобными расчетами получена типичная для модели Ферми при $\frac{1}{2} < \alpha < 1$ диаграмма состояний, изображенная на рис. 6, не требующем специальных пояснений. Диаграмма состояний, соответствующая модели (15), при $0 < \alpha < \frac{1}{2}$ приведена в [28]. Для целей этой работы она несущественно отличается от приведенной на рис. 6.

9. Качественные различия между предсказаниями модели Мотта и модели Ферми

Выделим те качественные характеристики зависимостей $y(\sigma)$, которые позволяют разделять два описанных выше механизма ФП под давлением. Прежде всего заметим, что все феноменологические параметры (10) и (15) являются измеримыми характеристиками вещества. Кроме этого, измеряются такие величины, как $\rho(\sigma)$, $x_1(\sigma)$, $x_2(\sigma)$ и восприимчивости, в частности $\partial^2 f / \partial \sigma^2$ и $\partial^3 f / \partial \sigma^3$. После этого замечания ясно, в каких именно предсказаниях теории, основанной на модели Ферми и модели Мотта, следует искать отличия.

1) Согласно модели Мотта, ФП между фазами высокого и низкого давления, в случае изотермического нагружения, происходит при постоянном давлении (3), (14). При этом давлении доля ячеек (атомов) вещества, находящихся в состоянии, характерном для фазы высокого давления, линейно растет (рис. 7) с уменьшением объема (5).

Состояние вещества при $\sigma = \sigma_0$ в модели Мотта по структуре и симметрии соответствует фазам $(\rho, 0)$ или (ρ, η) в модели Ферми. Согласно модели Ферми, например в фазе $(\rho, 0)$, эластическая составляющая плотности энергии является полиномом 4-ой степени

давления:

$$e(\rho, 0) = (1/4b)\Sigma^4 - (1/b)\Sigma^3 + \Sigma^2/2[k^*/k_1 + k^*/k_2 - 1/b - e_0/b] + (e_0/b)\Sigma + (e_0 + b)^2/4b. \quad (32)$$

Следовательно, объем — кубический полином σ , т.е., согласно модели Ферми, эффективная жесткость в состояниях с $\rho \neq 0$: $\partial^2 \varepsilon / \partial \sigma^2 = \partial y / \partial \sigma \neq 0$. Зависимость $\rho(\sigma)$ в фазе (ρ, η) определяется уравнением (31), а в фазе $(\rho, 0)$ определяется квадратичным по Σ полиномом:

$$0 \leq \rho = (\Sigma^2 + 2\Sigma + e_0 + b)/2b \leq 1. \quad (33)$$

2) Согласно модели Мотта, эффективные константы жесткости в фазах высокого и низкого давления $\rho = 1$ и $\rho = 0$

$$\sigma = y(c_2 + c_3 y + c_4 y^2) = y c_{\text{эф}} \quad (34)$$

не подчиняются закону Гука.

В модели Ферми в „чистых“ фазах высокого и низкого давления, обозначаемых $(0, 0)$, $(1, 0)$, $(0, \eta)$ и $(1, \eta)$, деформации являются линейными функциями давления, т.е. в этих фазах выполняется закон Гука. В фазах $(\rho, 0)$ и (ρ, η) y — сложная нелинейная функция σ . Различие между зависимостями $y(\sigma)$ может проявиться так же и в том, что кривизна $y(\sigma)$ в модели Ферми при $\rho \neq 0$ (рис. 7, c) и модели Мотта при $\rho = 0$ и $\rho = 1$ имеет противоположный знак.

В рамках модели Мотта эффективные жесткости фаз высокого и низкого давления при $\sigma = \sigma_{PT}$ (3), (14), точнее вблизи давления ФП, совпадают:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \right|_{y=y_I} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \right|_{y=y_{II}} = 2k_4 \left(\frac{c_3^2}{3c_4^2} - \frac{c_2}{c_4} \right). \quad (35)$$

Поскольку в модели Ферми сжимаемость в фазе высокого давления всегда меньше сжимаемости в фазе низкого давления, $k_2 > k_1$, и зависимость $y(\sigma)$ в этих фазах имеет вид двух прямых, пересекающихся при $\sigma < \sigma_{PT}$.

3) Модель Мотта предсказывает, что при определенной степени деформации однородное состояние вещества абсолютно неустойчиво. При этих деформациях должен наблюдаться спиноподобный распад с возникновением смеси фаз с деформацией ячеек y_1^* и y_2^* . Пусть какое-либо локальное свойство кристалла однозначно зависит от степени объемной деформации элементарной ячейки. Тогда наличие области спиноподобного распада по y приводит к тому, что определенный интервал значений, характеризующих это локальное свойство, оказывается запрещенным. Этим свойством может быть положение энергетических уровней ионов, значение кристаллического или магнитного поля s -электронов на ядре. У одноосных кристаллов этим свойством может быть отношение длин ребер элементарных ячеек и т.п. В экспериментах по определению параметров элементарных ячеек (d_i) в случае $y_1^* < y < y_2^*$ проявляются $d_i(y_I)$ и $d_i(y_{II})$ и не наблюдаются d_i , удовлетворяющие неравенствам $d_i(y_2^*) < d_i < d_i(y_1^*)$.

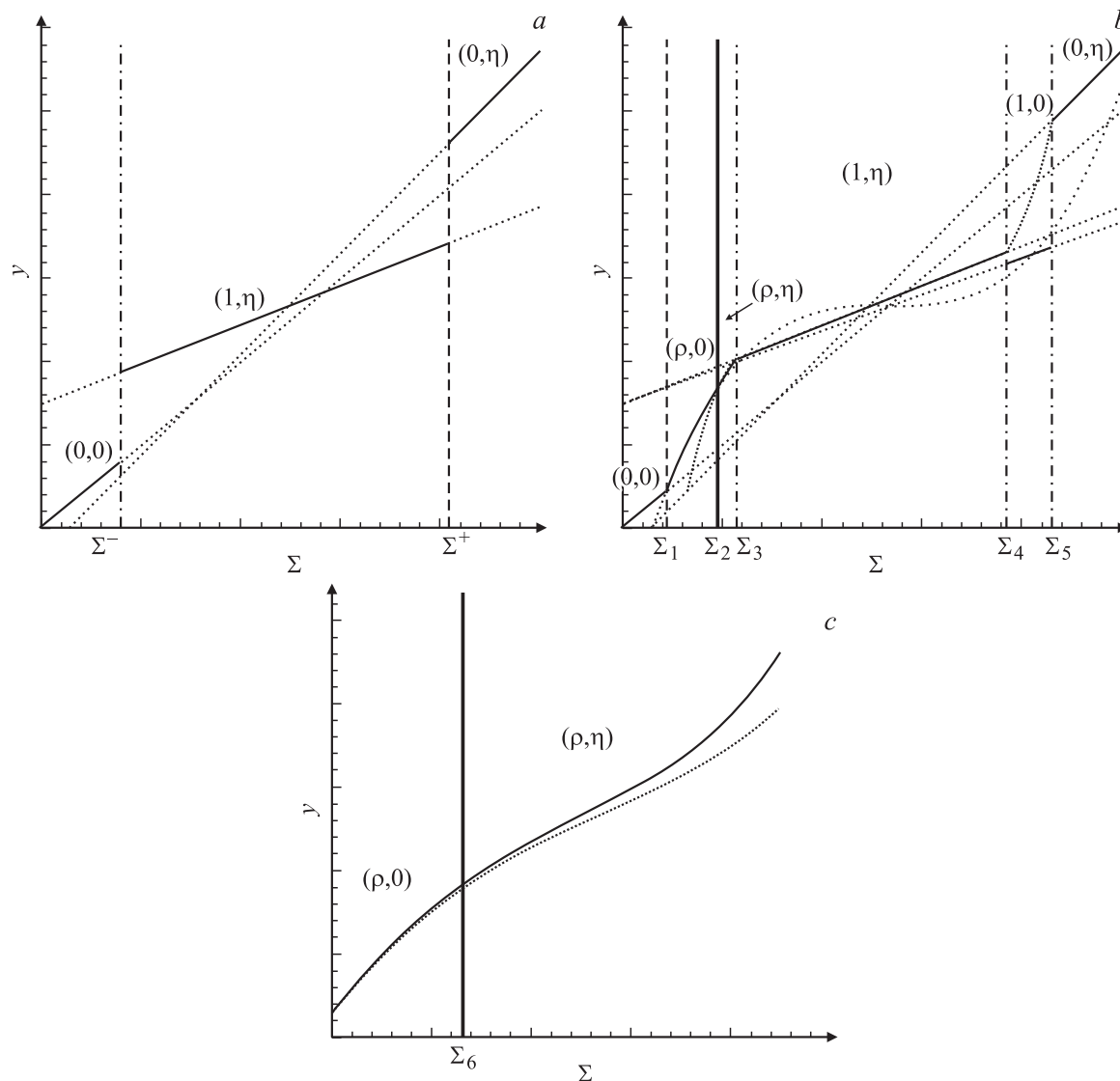


Рис. 7. Качественный вид зависимости объемной деформации ячейки $y = (v_0 - v)/v_0$ от $\Sigma \sim \sigma$ в модели Ферми (15). Части *a*, *b* и *c* соответствуют качественно различающимся термодинамическим путям: Σ растет при $b = 0.16$ (*a*); -0.2 (*b*); -0.8 (*c*). Физический смысл и значения Σ^+ , Σ^- , $\Sigma_1, \dots, \Sigma_6$ ясны из текста и обозначений на рис. 6. Обозначения для фаз вводятся в тексте.

В твердых растворах (сплавах) разных элементов таблицы Менделеева подобные явления неоднократно проявлялись [29], свидетельствуя о спиновом распаде однородного состояния на фазы с разным размером элементарных ячеек. Заметим, что смесь фаз высокого и низкого давления может наблюдаться вблизи линий переходов первого рода, например при $b > 0$. Однако в случае применимости модели Ферми в смеси могут наблюдаться и все промежуточные значения параметров решетки или других различий, так как модель Ферми не предсказывает необходимости спиновом распаде. Таким образом, наличие непрерывной зависимости параметров решетки от σ указывает на то, что природа ФП соответствует модели Ферми.

Конечно, в реальном веществе, если рост давления инициирует несколько ФП, могут реализоваться оба типа механизмов. В этом случае их описание потребует

более сложных моделей, чем рассмотренные выше. Так, в модели Ферми (два уровня энергии) зависимость энергии ячейки в состояниях 1 и 2 от x_i может выражаться полиномом третьей или более высокой степени. Закон Гука в такой „усложненной“ модели будет выполняться только в узкой области вблизи ФП.

Примером ФП под давлением, которые для адекватного феноменологического описания требуют усложнения модели Ферми, служит переход при $\sigma = 36$ ГПа в BiFeO_3 [30]. В феррите висмута зависимость $v(\sigma)$ при высоких давлениях — линейная, т.е. такая, которая соответствует рассмотренной модели Ферми. Для BiFeO_3 установлен механизм, определяющий два нижних уровня энергии, которые отвечают за смену основного состояния структурообразующих ионов (спиновый кроссовер [10,11]). Однако зависимость $v(\sigma)$ при низких давлениях содержит нелинейную составляющую. Последнее

приводит к гипотезе об ангармоничной зависимости энергии от объема в состоянии 1 в (15). Указанием на то, что именно усложненная модель Ферми подходит для описания ФП в BiFeO₃ является тот факт, что рентгеноструктурный анализ выявил промежуточные значения параметров решетки, плотно заполняющие область ФП между значениями параметров решетки, соответствующими однородным фазам высокого и низкого давления.

Тем не менее, основываясь на перечисленных качественных характеристиках зависимостей $v(\sigma)$, во многих случаях можно разделить механизмы, определяющие фазовый переход в модели Мотта и Ферми. Так, ФП под давлением в Bi [31], Fe [32], Pb [33], Se [34,35], Te [36], P [37], Pr [38], V [39], Xe [40] и в других элементах таблицы Менделеева проявляют признаки, характерные для механизма Мотта. В монокристаллах ряда металлов (In, Al, Ga, Ti, V) [5–9], в монооксиде марганца [41], в ряде двойных (MnSnO₃, FeTiO₃ [42]) и тройных оксидов [43], в сплавах (Pd₃Fe, Fe_{0.72}Pt_{0.28}, Fe_{0.64}Ni_{0.36} [44,45]) ФП под давлением проявляют свойства, характерные для модели Ферми. Заметим, что ФП, индуцированные давлением в ряде двойных оксидов со структурой, близкой к структуре перовскита (NdFeO₃ [46], FeVO₃ [47], PrFeO₃, LaFeO₃ [48], Fe₂O₃ [49] и др.), проявляют типичный для модели Мотта спиновальный распад. Необходимо подчеркнуть, что ФП первого рода происходят при условии равенства энергий обеих фаз. Поэтому самосогласованность модели ФП должна проявляться в том, что предсказываемое на основе принятой параметризации значение σ_{PT} должно совпадать со значением, установленным экспериментально. Полная таблица результатов обработки экспериментальных данных $v(\sigma)$ и

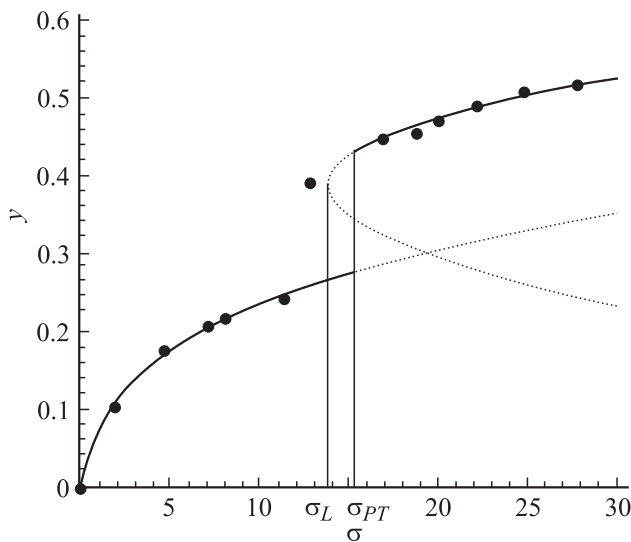


Рис. 8. Зависимость объемной деформации Se от изотропного давления. Точки — эксперимент [33]. Сплошная линия — равновесное значение деформации, полученное по модели Мотта с параметрами (40), (42). Давление σ_{PT} соответствует равенству энергий фаз высокого и низкого давления. Пунктир — продолжение равновесных частей гладкой зависимости $y(\sigma)$ (приведен для проявления давления σ_L , при котором фаза Se II теряет устойчивость).

их сопоставление с расчетами $\varepsilon(v)$ будут представлены в отдельной публикации.

Далее для примера рассмотрим результаты высокобарических измерений $v(\sigma)$ для Se [34,35]. Под действием σ селен претерпевает три ФП: из гексогональной (H) фазы симметрии $P3_121$ — в моноклинную (M) (симметрии $P2_1$) при 14 GPa, из M-фазы — в тетрагональную (T) при 28 GPa, из T-фазы — в ромбоэдрическую (R) при 41 GPa. Фазы T и R по структуре близки к объемноцентрированной кубической (ОЦК). Параметр порядка при переходе из фазы H в ОЦК через M-фазу установлен в [22], он двухкомпонентный. Однако в приближении эффективного потенциала [21,23,27], принятом в первых работах из серии [21–23], его можно рассматривать как однокомпонентный. В таком приближении ФП, происходящий при 14 GPa, судя по качественным характеристикам зависимости $v(\sigma)$, полученным в [34] (рис. 8), следует рассматривать в модели Мотта (10). Для сравнения с экспериментом удобно использовать выражение $\varphi(v) = \Phi(v)/N$, которое получено из (10), путем подстановки

$$y_\Delta = (v_0 - v)/v_0 : \varphi(v) = f \left(1 - \frac{v}{v_0} \right), \quad (36)$$

т. е.

$$\begin{aligned} v_0^{-1}\varphi(v) &= (\sigma - c_2 - c_3 - c_4 + g\eta^2)(v/v_0) \\ &+ (1/2c_2 + c_3 + 3/2c_4)(v/v_0)^2 \\ &- (1/3)(c_3 + 3c_4)(v/v_0)^3 + 1/4c_4(v/v_0)^4 \\ &+ c_2/2 + c_3/3 + c_4/4 - \sigma - g\eta^2 + a_1\eta^2 + a_2\eta^4. \end{aligned} \quad (37)$$

Поскольку экспериментальное значение $v(\sigma)$ при $\sigma < 14$ GPa характеризуется $\eta = 0$ (фаза $(y, 0)$), то уравнение состояния, соответствующее (37),

$$\begin{aligned} \sigma v_0 &= (c_2 + c_3 + c_4) - (c_2 + 2c_3 + 3c_4)(v/v_0) \\ &+ (c_3 + 3c_4)(v/v_0)^2 - c_4(v/v_0)^3 \end{aligned} \quad (38)$$

позволяет получить следующие значения:

$$c_2 = 14.7 \text{ GPa}, \quad c_3 = -50 \text{ GPa}, \quad c_4 = 708.9 \text{ GPa}. \quad (39)$$

Здесь в качестве v_0 взято экспериментально установленное значение $v(\sigma = 0) = 27.32 \text{ \AA}^3$.

Опираясь на экспериментально определенную зависимость $v(\sigma)$ при $\sigma > 14$ GPa (но в фазе Se II) и значения c_2, c_3 и c_4 из (39), по соответствующему (37) уравнению состояния

$$\begin{aligned} \sigma v_0 &= (c_2 + c_3 + c_4 + (a_1/g)(g^2/2a_2) - (g^2/2a_2)) \\ &- (c_2 + 2c_3 + 3c_4 - (g^2/2a_2))(v/v_0) \\ &+ (c_3 + 3c_4)(v/v_0)^2 - c_4(v/v_0)^3 \end{aligned} \quad (40)$$

получим

$$(a_1/g) = 0.3015, \quad (g^2/2a_2) = 299.4. \quad (41)$$

Для отдельного определения g, a_1 и a_2 необходимо знание зависимости $\eta(\sigma)$.

Одним из результатов применения модели Мотта является то, что при значениях феноменологических параметров, установленных по виду $v(\sigma)$ [35], состояние (y, η) теряет устойчивость при $\sigma_l = 15.1$ GPa.

Этот результат, вычисленный с достаточно высокой точностью, совпадает со значением, полученным экспериментально в [34] при охлаждении образца.

Положим в (42) $g^2 = 1$, т.е. обезразмерим отношение a_1 к a_2 . В результате получим $a_1/a_2 = 179.67 \gg 1$. Таким образом, флуктуации η в низкобарической фазе Se носят почти гармонический характер, и фазовый переход обусловлен изменением объема, т.е. в нулевом приближении он изоструктурный. Термодинамический характер флуктуаций η заставляет принять, что изменение симметрии действительно инициировано нелинейными взаимодействиями η и y , как это и предполагается.

Список литературы

- [1] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 311 с.
- [2] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Наука, М. (1979). 192 с.
- [3] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. Наука, М. (1983). 280 с.
- [4] N.F. Mot. Metall-Insulator Transitions. London: Taylor and Francis LTD (1974). 303 p.
- [5] L. Bellaiche, K. Kunc, J.M. Besson. Phys. Rev. B **54**, 8945 (1996).
- [6] N.E. Cristensen, I. Gorczyca. Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [7] A.F. Wright, J.S. Nelson. Phys. Rev. B **51**, 7866 (1995).
- [8] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera. Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [9] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, S.J. You, R.C. Yu, L.C. Chen, F.Y. Li, C.Q. Jin, X.D. Li, Y.C. Li, J. Lin. Chin. Phys. Lett. **22**, 1199 (2005).
- [10] I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, A.G. Gavriliuk, V.V. Struzhkin. Phys. Rev. B **79**, 085 125 (2009).
- [11] С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ **77**, 808 (2003).
- [12] J. Kunes, A.V. Lukyanov, V. Anisimov, R.T. Scallatar, W.E. Pickett. Nature Mater. **7**, 198 (2008); www.nature.com/naturematerials.
- [13] J.F. Lin, H. Watson, G. Vanko, E. Esen Apl, V.B. Prakapenka, P. Dera, V.V. Struzhkin, A. Kubo, J. Zhao, C. McCammon, W.J. Evans. Published online: 14 September 2008; doi: 10/1038.ngeo310 nature geoscience| ADVANCE PUBLICATION|www.nature.com/naturegeosciences.
- [14] G.R. Hearne, M.P. Pasternak, R.D. Taylor, P. Lacorre. Phys. Rev. B **51**, 11495 (1995).
- [15] A.G. Gavriliuk, S.A. Kharlamova, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, L.A. Troyan. Transaction of ODPO-8. Sochi, Russia (2004). P. 231, 232.
- [16] R.M. Wentzcovitch, J.F. Justo, Z. Wu, C.R.S. da Silva, D.A. Yen, D. Kohlstedt. PNAS, **106**, 8447 (2009).
- [17] W. Chung, J.K. Freerick. Phys. Rev. Lett. **84**, 2461 (2000); Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [18] А.Л. Корженевский, А.А. Лужков. ФТТ **33**, 2109 (1991).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). С. 126–128.
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (2005). 506 с.
- [21] Ю.М. Гуфан, В.П. Дмитриев, П. Толедано. ФТТ **30**, 1057 (1988).
- [22] Ю.М. Гуфан, И.Н. Мощенко, В.И. Снежков. ФТТ **35**, 2086 (1993).
- [23] V.P. Dmitriev, S.B. Roshal, Yu.M. Gufan, P. Toledano. Phys. Rev. Lett. **60**, 1958 (1988); **62**, 844 (1989); **62**, 2495 (1989).
- [24] В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. Основы физико-химического анализа. Наука, М. (1975). 503 с.
- [25] А.Ю. Гуфан. ФТТ **48**, 518 (2006); **48**, 328 (2006).
- [26] P.W. Anderson, S.T. Chu. Phys. Rev. B **9**, 3229 (1974).
- [27] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 302 с.
- [28] А.Ю. Гуфан, М.И. Новгородова, Ю.М. Гуфан. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1147 (2009).
- [29] J. Prchal, F.R. de Boer, A.C. Moleman, P. Javorsky. Isostructural transition in RTAl compounds at High Temperature. Proc. of the Conf. Kosice (2007). Acta Phys. Pol. A **113**, 335 (2008).
- [30] А.Г. Гаврилюк, В.В. Стружкин, И.С. Любутин, И.А. Троян. Письма в ЖЭТФ **86**, 226 (2007).
- [31] Y. Akahama, H. Kawamura, A.K. Singh. J. Appl. Phys. **92**, 5892 (2002).
- [32] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, M. Mezouar, P.I. Dorogokupets, M. Torrent. Phys. Rev. Lett. **97**, 215 504 (2006).
- [33] O. Schulte, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **52**, 12 636 (1995).
- [34] G. Parthasarathy, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **38**, 10 105 (1988).
- [35] T. Kruger, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. Lett. **69**, 305 (1992).
- [36] G. Parthasarathy, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **37**, 8499 (1988).
- [37] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, D. Hausermann. Phys. Rev. B **61**, 3139 (2001).
- [38] G.N. Chesnut, Y.K. Vohra. Phys. Rev. B **62**, 2965 (2000).
- [39] Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu, P. Chow, W. Luo, Ho-kwang Mao. Phys. Rev. Lett. **98**, 085 502 (2007).
- [40] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, A.K. Iota-Herbei, A. McMahan, M. Nicol, S. Carlson. Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
- [41] C.S. Yoo, B. Maddox, J.H.P. Kiepeis, V. Iota, W. Evans, A. McMahan, M.Y. Hu, P. Chow, M. Someyzulu, D. Housermann, R.T. Sealetar, W.E. Pickett. Phys. Rev. Lett. **94**, 115 562 (2005).
- [42] J.S. Olsen, L. Gerward. Mater. Sci. Forum **133–136**, 603 (1993).
- [43] N.L. Ross, J. Ko, Ch.T. Prewit. J. Phys. Chem. Minerals, **16**, 621 (1989).
- [44] M.L. Winterosse, M.S. Lucas, A.F. Yue, I. Halevy, L. Manger, J.A. Munoz, J. Hu, M. Lerche, B. Fultz. Phys. Rev. Lett. **102**, 237 202 (2009).
- [45] L. Nataf, F. Decremps, M. Gauthier, B. Canny. Phys. Rev. B **74**, 184 422 (2006).
- [46] А.Г. Гаврилюк, И.А. Троян, Р. Беллер, М.И. Еремец, И.С. Любутин, Н.Р. Серебряная. Письма в ЖЭТФ **77**, 747 (2003).
- [47] А.Г. Гаврилюк, И.А. Троян, Р. Боehler, М. Еремец, А. Зерр, И.С. Любутин, В.А. Саркисян. Письма в ЖЭТФ **75**, (25) (2002).
- [48] W.M. Xu, O. Naaman, G.Kh. Rozenberg, P. Pasternak, R.D. Taylor. Phys. Rev. B **64**, 094 411 (2001).
- [49] М.Р. Pasternak, G.Kh. Rozenberg, G.Yu. Machavariani, O. Naaman, R.D. Taylor, R. Jeanloz. Phys. Rev. Lett. **82**, 4663 (1999).