

Феноменологическая теория фазовых переходов первого рода, характеризующихся однокомпонентным параметром порядка

© А.Ю. Гуфан

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Cufan_gufan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2004 г.)

Теория фазовых переходов Ландау дополнена учетом той части изменения плотности вероятности распределения заряда, которая не нарушает симметрию высокосимметричной фазы, — $\Delta\rho_{\text{inv}}$. Показано, что учет $\Delta\rho_{\text{inv}}$ позволяет описывать фазовые переходы первого рода неравновесным потенциалом четвертой степени. Предложенная теория позволила установить, что сегнетоэластический переход в TeO_2 по своей природе — переход первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17921а, 03-05-65409а). Автор выражает благодарность Фонду некоммерческих программ „Династия“ за присуждение стипендии в 2003–2004 гг.

PACS: 64.60.-i, 64.70.Kb

Теория фазовых переходов второго рода (ФП2) строилась Ландау [1] как феноменологическая теория. Последнее подразумевает, что константы, определяющие зависимость потенциала Ландау (Φ) от компонент параметра порядка (ППЛ) ($\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k$): $\Phi = \Phi(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k) \equiv \Phi(\eta)$, могут быть найдены из двух или более независимых экспериментов.

В теории Ландау предполагается, что $\Phi(\eta)$ — полиномиальная функция компонент ППЛ (η_1, \dots, η_k). Ландау показал [1], что для описания переходов второго рода достаточно рассматривать $\Phi(\eta)$ как полином четвертой степени. Этот результат [1] и привел к тому, что теория ФП2 оказалась феноменологической [2].

Для доказательства того, что теория является феноменологической, необходимо установить физический смысл компонент ППЛ и в соответствии с этим смыслом определить независимые способы измерения коэффициентов полинома $\Phi(\eta)$. Этот вопрос неоднократно обсуждался [2–5]. В настоящей работе используется только существенный для нас результат обсуждений: феноменологическая может быть признана только теория, опирающаяся на неравновесный потенциал не выше четвертой степени.

Далее на примере теории ФП, описываемых однокомпонентным ППЛ, предложена принципиальная схема построения феноменологической теории фазовых переходов первого рода (ФП1), основанная на потенциале Ландау четвертой степени.

1. Общая схема теории (применительно к ФП1)

Рассмотрим общий вид изменения плотности вероятности распределения заряда $\Delta\rho(x, y, z)$ при ФП, описы-

ваемом однокомпонентным ППЛ [1,5,6],

$$\Delta\rho(x, y, z) = \eta\varphi_B(x, y, z) + \psi\varphi_A(x, y, z). \quad (1)$$

Здесь η — ППЛ, меняющий знак при некоторых преобразованиях $g_i \in G_0$, где G_0 — группа симметрии высокосимметричной фазы кристалла. Если равновесное значение $\eta \neq 0$, группа симметрии кристалла $G_1 \subset G_0$, причем $|G_0|/|G_1| = 2$ [1,4,5]. Второе слагаемое в (1) пропорционально ППЛ ψ , инвариантному относительно всех преобразований $g_i \in G$. Физическими примерами реализации второго слагаемого в (1) могут служить: 1) плотность вещества; 2) полносимметричные смещения атомов в молекулах, образующих кристаллический остов молекулярного кристалла; 3) неравновесная концентрация компонент в распадающихся растворах и сплавах [5–7] и т.д. В общепринятом варианте теории Ландау второе слагаемое не учитывается [1,5–7] или учитывается по теории возмущений [8].

Если учесть оба слагаемых в $\Delta\rho(x, y, z)$, полиномиальный потенциал Ландау с точностью до слагаемых четвертой степени имеет вид

$$\Phi = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + d_1\psi\eta^2 + d_2\psi^2\eta^2 + f_1\psi + f_2\psi^2 + f_3\psi^3 + f_4\psi^4. \quad (2)$$

Константа f_1 представляет собой аналог коэффициента теплового расширения и/или химического потенциала [6] в идеальном твердом растворе. Требование ограниченности потенциала (2) снизу приводит к двум условиям

$$a_2 > 0, \quad 4a_2f_4 - d_2^2 > 0. \quad (3)$$

Будем полагать, что вещество при достижении термодинамического равновесия находится в однофазном состоянии. Для этого необходимо и достаточно, чтобы во всем интервале изменения внешних условий

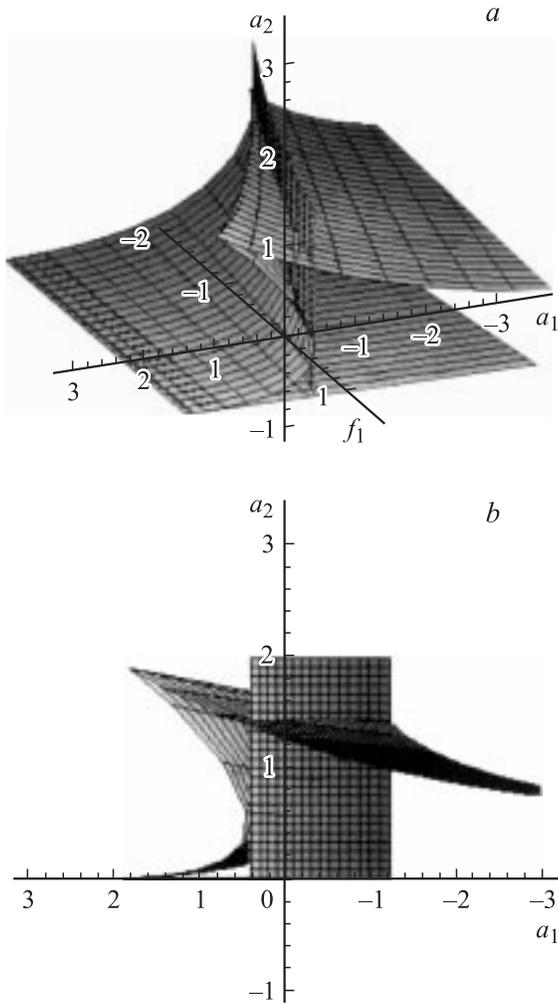


Рис. 1. Взаимное расположение поверхностей σ_1 (см. (4), (5)) и σ_2 (см. (7)–(9)) в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$. a, b — изображения этих поверхностей в различных ракурсах. Видна область пространства $R^3(f_1, a_1, a_2)$, где действительные решения уравнения состояния, описывающие фазы I ($0, \psi$) и II (η, ψ), сосуществуют.

выполнялись следующие требования: $8f_2f_4 > 3f_3^2$ при $f_3 < 0$ и $f_2f_4 > 0$ при $f_3 > 0$ [9]. Решениям уравнений состояния, полученным в результате минимизации (2), соответствуют две фазы: фаза I ($\eta = 0, \psi \neq 0$) и фаза II ($\eta \neq 0, \psi \neq 0$). В фазе I параметр порядка ψ (полностью симметричное изменение $\Delta\rho(x, y, z)$) определяется из уравнения

$$f_1 + 2f_2\psi + 3f_3\psi^2 + 4f_4\psi^3 = 0, \quad (4)$$

а условие устойчивости фазы I — с помощью соотношения

$$a_1 \geq -d_1\psi - d_2\psi^2 \equiv a_1(\sigma_1). \quad (5)$$

Для значений a_1 , соответствующих равенству в (5), система уравнений (4), (5) определяет цилиндрическую поверхность σ_1 , которая ограничивает слева область стабильности фазы I в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$.

Существуют два условия, ограничивающие область стабильности фазы II. В пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$ они соответствуют двум соприкасающимся поверхностям σ_{21} и σ_{22} (рис. 1). Параметрическая запись σ_{21} совпадает с (4), (5). Уравнение состояния, определяющее значение ψ в фазе II,

$$\Delta\psi^3 + 3\left(f_3a_2 - \frac{1}{2}d_1d_2\right)\psi^2 + \left(-d_2a_1 + \frac{1}{2}\Delta\right)\psi + (f_1a_2 - a_1d_1/2) = 0 \quad (6)$$

при $a_2 > a_2^{\text{Tr}}$ и $a_1 < 0$ имеет единственное действительное решение (предельное значение a_2 , т.е. a_2^{Tr} , определено в (10), (11)). Это решение устойчиво относительно малых флуктуаций, т.е. описывает стабильную фазу II, в которой $\eta^2 = -(a_1 + d_1\psi + d_2\psi^2)/(2a_2)$ и $\psi \neq 0$. В (6) введено обозначение $\Delta \equiv 4a_2f_4 - d_2^2$.

Поверхность σ_{22} может быть записана в параметрическом виде

$$a_1 = P_4(\psi)/P_3(\psi), \quad a_2 = (d_1 + 2d_2\psi)^3/4P_3(\psi), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} P_4(\psi) = & \psi^4(3d_2f_3 - d_1f_4) + 4\psi^3(-d_1^2f_4 + d_2^2f_2) \\ & + 3\psi^2(d_2^2f_1 + d_1d_2f_2 - d_1^2f_3/2) \\ & + 3\psi d_2f_1f_2 + d_1^2f_1/2, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P_3(\psi) = & 8\psi^3d_2f_4 + 3\psi^2(d_2f_3 + 2d_1f_4) \\ & + 3\psi d_1f_3 + (d_1f_2 - d_2f_1). \end{aligned} \quad (9)$$

Поверхность (7)–(9) имеет ребро возврата Q , параллельное оси f_1 , которое определяется пересечением двух плоскостей: $a_1 = d_1^2/(4d_2)$ и $a_2 = 0$.

Линия, определяемая касанием двух поверхностей σ_1 и σ_2 параметрическая запись для которой имеет вид

$$f_1^{\text{Tr}} = -2f_2\psi - 3f_3\psi^2 - 4f_4\psi^3, \quad (10)$$

$$a_1^{\text{Tr}} = -d_1\psi - d_2\psi^2,$$

$$a_{21}^{\text{Tr}} = (d_1 + 2d_2\psi)/[4(f_4\psi^3 + 3f_3\psi + f_2)], \quad (11)$$

разделяет поверхность σ_1 на две области. При $a_2^{(\sigma_1)} > a_2^{\text{Tr}}$ система уравнений состояния в фазе II имеет в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$ единственное решение, определяющее η^2 . Это решение является действительным при $a_1 < 0$. При $a_2^{(\sigma_1)} < a_2^{\text{Tr}}$ и $a_1 < a_1^{\text{Tr}}$ существует два действительных решения уравнений состояния: η_1^2 и η_2^2 . Меньшее из них (η_1^2) неустойчиво по отношению к малым флуктуациям η и ψ . Большее значение (η_2^2) стабильно по отношению к малым флуктуациям. При определенных соотношениях между f_1, a_1 и a_2 (например, на поверхности σ_1) решению η_2^2 соответствует свободная энергия $F_2(\sigma_2)$, которая меньше свободной энергии фазы I $F_1(\sigma_1)$. На поверхности (7)–(9) соотношение обратное: $F_1(\sigma_1) < F_2(\sigma_2)$.

Таким образом, между фазами I ($0, \psi$) и II (η, ψ) при определенных соотношениях между f_1, a_1, a_2 , вытекающих из правила Максвелла, при $a_1 < a_1^{\text{Tr}}$ и $a_2 < a_2^{\text{Tr}}$ происходит ФП1. Линия (10)–(11) в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$ — это линия трикритических точек, в которых поверхность ФП2 (σ_1), разделяющая области стабильности фаз I и II, переходит (с непрерывной первой производной по f_1, a_1, a_2) в поверхность ФП1 между стабильными фазами I и II. Следовательно, в рамках теории ФП Ландау, построенной на основе потенциала четвертой степени, можно описывать ФП1 с минимальным понижением симметрии, если учитывать, что изменение плотности вероятности распределения заряда при фазовом переходе содержит не только асимметричную, но и симметричную составляющую.

2. Теория, адекватная существующему эксперименту

Как отмечено выше, феноменологическая теория ФП (по определению понятия „феноменологическая“) предполагает, что все параметры, определяющие $\Phi(\eta, \xi)$, и их зависимость от внешних условий могут быть установлены из независимых экспериментов или вычислены на основе микроскопической модели. Поэтому для иллюстрации возможностей теории наиболее удобными объектами ее приложений являются вещества, претерпевающие сегнетоэластические, магнитные или сегнетоэлектрические ФП. Именно для таких веществ имеются наиболее полные наборы данных о нелинейных характеристиках, необходимые для вычисления феноменологических параметров, которые определяют зависимость Φ от высоких степеней ППЛ. Здесь ограничимся рассмотрением сегнетоэластических ФП на примере ФП в TeO_2 .

Выбор парателлурита в качестве объекта обсуждения обусловлен следующим. Во-первых, TeO_2 претерпевает собственно сегнетоэластический переход с изменением класса симметрии от D_{4h} к D_{2h} , который описывается однокомпонентным ППЛ $\eta \sim u_{xx} - u_{yy} \equiv e_1 - e_2$ [10]. Здесь u_{ik} и e_α — компоненты тензора деформаций в декартовых координатах и обозначениях Фойхта: 1 $\equiv xx$, 2 $\equiv yy$, 3 $\equiv zz$, 4 $\equiv yz$, 5 $\equiv xz$, 6 $\equiv xy$. Во-вторых, для большинства других сегнетоэластиков экспериментально установлен набор констант жесткости не выше третьего порядка [11–13]. Этого, очевидно, недостаточно, чтобы сделать теорию, развитую выше, феноменологической¹. В-третьих, сегнетоэластический ФП в TeO_2 наблюдается при высоком давлении ($p = 8.85$ kbar, $T = 293$ К). При таком давлении сложно достоверно определить, является ли ФП непрерывным (ФП2), как утверждается в [10,15], или изменение симметрии происходит

¹ Известно, что для описания ФП1 необходимо основываться на неравновесном потенциале не ниже шестой степени по η [14]. Для того чтобы такая теория приобрела статус феноменологической, необходимы измерения констант жесткости, характеризующихся двенадцатью декартовыми индексами. Данных о константах жесткости столь высокого порядка нет.

посредством ФП1, а гладкость изменения параметров решетки обусловлена медленной релаксацией к равновесному состоянию при высоких давлениях. Возможно, именно ФП1 проявляется в виде аномалий изменения упругих модулей при ФП в TeO_2 , которые иногда интерпретируются как не имеющие отношения к мягкой акустической моде [16]. В-четвертых, для TeO_2 известны константы жесткости второго, третьего и четвертого порядков [10,17], которые позволяют по (10), (11) определить, является ли сегнетоэластический переход в TeO_2 переходом второго рода.

Наиболее полный потенциал Ландау был рассмотрен при сопоставлении теории с результатами эксперимента в [10,17]

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{4}(c_{11}^0 - c_{12}^0)\eta^2 + \frac{1}{192}(c_{1111}^0 - 4c_{1112}^0 + 3c_{1122}^0)\eta^4 \\ & + \frac{1}{8}(c_{111}^0 - c_{112}^0)\eta^2(e_1 + e_2) + \frac{1}{4}(c_{113}^0 - c_{123}^0)\eta^2 e_3 \\ & + \frac{1}{2}c_{33}^0 c_3^2 + \frac{1}{4}(c_{11}^0 + c_{12}^0)(e_1 + e_2)^2 \\ & + c_{13}^0(e_1 + e_2)e_3 + c_{44}^0 e_4^2 + c_{66}^0 e_6^2. \end{aligned} \quad (12)$$

В [10,17] приведены константы жесткости, соответствующие (12). Для нас представляют интерес

$$\begin{aligned} c_{11} = 5.6, \quad c_{12} = 5.16, \quad c_{13} = 2.72, \quad c_{33} = 10.51, \\ c_{111} = -16, \quad c_{112} = -60, \quad c_{113} = -14, \\ c_{123} = -11, \quad c_{133} = -16, \quad c_{111} = -16, \\ c_{1111} - 4c_{1112} + 3c_{1122} = 5330. \end{aligned} \quad (13)$$

Значения констант жесткости в (13) приведены в единицах 10^{10} N/m². Потенциал Ландау, соответствующий (12), имеем вид

$$\Phi = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + d_1 \eta^2 \xi + d_2 \eta^2 \xi^2 + f_1 \xi + f_2 \xi^2. \quad (14)$$

Для получения связи между феноменологическими параметрами (14) и константами жесткости в (12) необходимо учесть соотношение между равновесными значениями e_3 и $(e_1 + e_2)$, которое является следствием (12),

$$e_3 = -[(c_{113} - c_{123})(\eta^2/4) + c_{13}(e_1 + e_2)]/(4c_{133}). \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12), получим эффективный потенциал F , сопоставимый с (14) при $f_1 = 0$,

$$\begin{aligned} F = & (c_{11} - c_{12}) \frac{\eta^2}{4} + [(c_{111} - 4c_{1112} + 3c_{1122})/192 \\ & - (c_{113} - c_{123})^2/2^{10}c_{133}]\eta^4 + [c_{111} - c_{112} \\ & + (c_{113} - c_{123})c_{13}/c_{133}] \frac{\eta^2 \xi}{8} + [c_{11} + c_{12} - c_{13}^2/c_{133}]\xi^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Потенциал (14) ограничен снизу, если $a_4 > 0$ и $f_2 > 0$. Как видно из (13), (16), эти требования выполняются; следовательно, потенциал (14) пригоден для

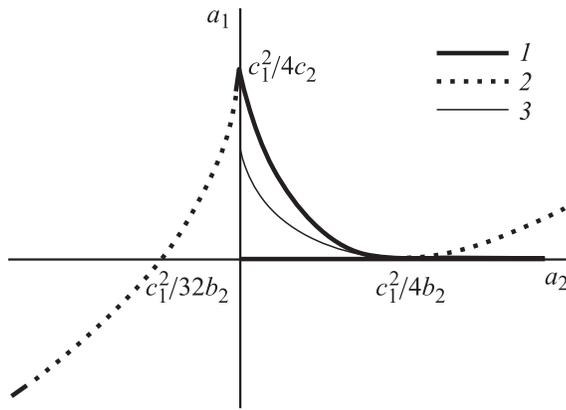


Рис. 2. Сечение фазовой диаграммы, соответствующей потенциалу (14) в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$, плоскостью $f_1 = 0$. 1 — линии границ устойчивости фаз, 2 — продолжение линий границ устойчивости в нефизическую область $a_2 < 0$ слева и $\eta^2 < 0$ справа, 3 — линия равенства свободных энергий фаз.

описания эксперимента [10,15–17]. Как следует из (14), упорядоченная фаза — фаза II ($\eta, \psi \equiv e_1 + e_2$) — устойчива относительно малых флуктуаций η и ψ при $a_2 > d_1^2/(4f_2)$, только если $a_1 < 0$. При $a_2 < d_1^2/(4f_2)$ фаза II устойчива при

$$a_1 \leq a_1^{\text{Tr}} \leq [2\varphi^2 d_2 f_2 (3d_1 + 4d_2) + b_1 (-6c_2^2 \xi^2 - 6d_1 d_2 \xi - d_1^2)] / [2(d_1 f_2 + d_2 f_1)],$$

$$a_2 \leq a_2^{\text{Tr}} \leq [8\xi^3 d_2^3 + 12d_1 d_2^2 \xi^2 + 6d_1^2 d_2 \xi + d_1^3] / [4(d_1 f_2 + d_2 f_1)]. \quad (17)$$

При параметрической записи уравнения поверхности, соответствующей знакам равенства в (17), в пространстве $R^3(f_1, a_1, a_2)$ использован параметр ξ . Это сделано, чтобы подчеркнуть, что инвариантное относительно G_0 изменение $\rho(x, y, z)$ при ФП в TeO_2 является линейной функцией e_3 и $(e_1 + e_2)$. Потенциалу (16) соответствует фазовая диаграмма в $R^3(f_1, a_1, a_2)$, которая представляет собой сечение поверхности $a_1 = a_1^{\text{Tr}}$; $a_2 = a_2^{\text{Tr}}$ плоскостью $f_1 = 0$. Соответствующие этому сечению линии границ устойчивости фаз I и II приведены на рис. 2.

На рис. 2 показано, что при $a_2 < a_{20}^{\text{Tr}} = d_1^2/4f_2$ ФП между фазами I и II должен проходить как ФП1. Вычисленные по данным [10,17], приведенным нами в (13), значения a_{20}^{Tr} и $a_2(\text{TeO}_2)$ равны

$$a_{20}^{\text{Tr}} \approx 2.984 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2,$$

$$a_2(\text{TeO}_2) = 2.776 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2, \quad (18)$$

т.е. $a_2(\text{TeO}_2) < a_{20}^{\text{Tr}}$.

Следовательно, согласно развитой в этом разделе теории, ФП в TeO_2 должен быть ФП1.

3. Сравнение полученных результатов с результатами теории ФП1, основанной на потенциале Ландау шестой степени, и экспериментом

Таким образом, константы жесткости TeO_2 , измеренные при атмосферном давлении, указывают на то, что сегнетоэластический переход в TeO_2 должен протекать как ФП1, близкий к трикритической точке. Поправка на изменение констант жесткости второго порядка под влиянием давления, вычисленная в [10], приводит к изменению f_2 в третьем знаке и не влияет на сделанный вывод. Заметим также, что учет влияния давления на константы жесткости второго порядка в [10] основан на использовании значений констант жесткости третьего и четвертого порядков, которые предполагаются не зависящими от давления, что не вполне корректно.

Применим общепринятый подход теории Ландау к описанию ФП1, индуцируемых однокомпонентным ППЛ (η) [2,6,14]. Он основан на рассмотрении характеристик потенциала $\Phi_6(\eta)$, предполагаемого полиномом шестой степени относительно η [2,6,8,10,14,18],

$$\Phi_6(\eta) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6. \quad (19)$$

Как упоминалось выше, не существует экспериментов, позволяющих определить a_3 (по крайней мере, в случае перехода с понижением симметрии от D_{4h} до D_{2h} в TeO_2). Поэтому выводы теории, основанной на $\Phi_6(\eta)$ (19), могут состоять только из утверждений качественного характера. Один из качественных результатов теории ФП1, основанный на (19), состоит в том, что, если для изучаемого вещества $a_2 > 0$, в нем реализуется ФП2; если $a_2 < 0$, реализуется ФП1. Для случая сегнетоэластического перехода в TeO_2 $a_2 = 5.33 \cdot 10^{13} \text{ N/m}^2 > 0$. Следовательно, согласно теории, основанной на (19), переход в парателлурите из тетрагональной фазы в орторомбическую должен быть ФП2, что и утверждается в [10].

Существует обобщение общепринятого подхода теории ФП1, основанного на $\Phi_6(\eta)$ (19), которое позволяет, оставаясь в рамках теории Ландау, описать ФП1 между высокосимметричной и низкосимметричной фазами TeO_2 . Оно состоит в учете в $\Delta\rho(x, y, z)$ (1) других ППЛ и соответственно взаимодействия между ППЛ. В частности, в [10,19,20] при описании переходов в TeO_2 предлагается учесть взаимодействие η с деформациями e_6 и (e_4, e_5) (ППЛ (e_4, e_5) двухкомпонентный). Отличные от нуля равновесные значения дополнительных ППЛ приводят к понижению симметрии сегнетоэластической фазы по отношению к фазе, определяемой условием $\eta \neq 0$. В случае TeO_2 такого дополнительного понижения симметрии, например от орторомбической до моноклинической, экспериментально не обнаружено. Однако можно допустить, что моноклиническая деформация орторомбической фазы реально присутствует, но соответствующие искажения структуры малы и их обнаружение

при существующей точности эксперимента невозможно. Такое предположение позволяет включить в $\Delta\rho(x, y, z)$ флуктуации спонтанных деформаций e_6 и e_4 , как это сделано в [10,19,20]. Последовательная теория фазовых диаграмм, характеризующих систему, в которой ФП описываются двумя однокомпонентными ППЛ, была построена в [5,21]. В [5,21] показано, что для построения полной теории фазовых диаграмм, не противоречащих теореме Гиббса, в случае ФП, описываемых двумя ППЛ, минимальный потенциал Ландау имеет вид

$$\Phi_6(\eta, \xi) = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + d_1\eta^2\xi^2. \quad (20)$$

Согласно (20), ФП1 непосредственно в орторомбическую фазу TeO_2 ($\eta \neq 0$, $\xi = 0$) возможен только при $a_2 < 0$, что согласуется с выводами, основанными на (19). Дополнительно к этому теория, основанная на (20), открывает возможность ФП1 из тетрагональной фазы в моноклинную ($\eta \neq 0$, $\xi \neq 0$), если $d_1^2 > 4a_2b_2$. Согласно [10,19,20], этот вариант ФП1 не должен реализоваться в TeO_2 , так как „нет никаких экспериментальных оснований считать, что взаимодействия между акустическими модами, соответствующими (e_6 и ($e_1 - e_2$)) и ((e_4 , e_5) и ($e_1 - e_2$)), достаточно сильные, чтобы приведенное выше условие ($d_1^2 - 4a_2b_2 > 0$) выполнилось“ [10].

Обсудим более подробно экспериментальные данные. В [22] на рис. 1 собственные результаты измерения зависимости параметров решетки TeO_2 (a , b , c) от давления сопоставлены с данными двух других работ. Экспериментальные данные всех трех работ на рис. 1 [22] аппроксимированы сплошной гладкой линией, не выявляющей скачкообразных изменений a , b или c . Однако, как из видно представленных в [22] экспериментальных точек и указанных интервалов достоверности, в районе давления ФП (8.1 kbar) ошибка при определении значения параметров решетки в [22] превышает 0.1 Å. Несмотря на такую большую ошибку измерений, на рис. 1 четко проявляется скачок параметра решетки a ($a < b < c$).

В работе [23] на рис. 5 представлены данные о зависимости симметрических координат, составленных из смещений разных ионов в TeO_2 , от давления. Из приведенных кривых следует, что скачок смещений ионов из их позиций в тетрагональной фазе парателлуриата при $p = 8.1$ kbar имеет порядок величины 0.09 Å.

В работе [24] на рис. 6 выявлен скачок координат атомов кислорода в точке перехода, который в 4 раза превосходит ошибку измерений, равную 0.02 Å.

Таким образом, вывод настоящей работы о том, что переход с понижением симметрии от D_{4h} до D_{2h} в TeO_2 должен происходить как ФП1, противоречит утверждениям [10,15] и заголовку работы [24], но согласуется с экспериментальными данными [21–24]. Подчеркнем, что противоречивые выводы теорий, основанных на (1), (2) и (19), опираются на одну и ту же базу экспериментальных данных, приведенных в [10,17]. Отличие

заключается только в том, что в нашей схеме рассуждений более полно, чем это общепринято [6], учтено изменение $\Delta\rho(x, y, z)$.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау. Собрание трудов. Т. I. Наука, М. (1969). С. 123–127; 234–252; 253–261.
- [2] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 335 с.
- [3] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ **11**, 255 (1941).
- [4] Л.М. Михельсон, Ю.И. Сиротин. Кристаллография **14**, 573 (1969).
- [5] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 302 с.
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Курс теоретической физики. Т. V. Статистическая физика. Физматлит, М. (2001). 616 с.
- [7] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.
- [8] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. ФТТ **21**, 8, 2435 (1979); **22**, 3, 785 (1980).
- [9] А.Ю. Гуфан. Кристаллография **49**, 3, 515 (2004).
- [10] P. Toledano, M.M. Fejer, V.A. Auld. Phys. Rev. B **27**, 9, 5717 (1983).
- [11] Н.П. Заграй, Л.К. Зарембо, Н.Р. Иванов, О.Ю. Сердобольская, Л.А. Шувалов. Кристаллография **25**, 4, 787 (1980).
- [12] J.E. Mackey, R.T. Arnold. J. Appl. Phys. **40**, 12, 4806 (1969).
- [13] A.L. Stanford, S.P. Zehner. Phys. Rev. **153**, 3, 1025 (1967).
- [14] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, Н.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [15] P.S. Peercy, I.J. Fritz. Phys. Rev. Lett. **32**, 466 (1977).
- [16] P.S. Peercy, I.J. Fritz, G.A. Samara. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 1105 (1975).
- [17] А.М. Антоненко, Д.Д. Вельнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **24**, 613 (1979).
- [18] Ж.-К. Толедано, П. Толедано. Теория Ландау фазовых переходов. Мир, М. (1994). 462 с.
- [19] G. Arit, H. Schweppe. Solid State Commun. **6**, 6783 (1968).
- [20] N. Uchida, Y. Ohmachi. J. Appl. Phys. **40**, 4692 (1969).
- [21] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 2, 463 (1980).
- [22] E.F. Skelton, J.L. Feldman, C.Y. Liu, I.L. Spain. Phys. Rev. B **13**, 6, 2605 (1976).
- [23] H. Uwe, H. Tokumoto. Phys. Rev. B **19**, 7, 3700 (1979).
- [24] T.G. Worlton, R.A. Beyerlein. Phys. Rev. B **12**, 5, 1899 (1975).