

УДК 535.34

## К ОБОСНОВАНИЮ ВИБРОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

И. Б. Берсукер

Получено строгое доказательство утверждения о том, что вибронное смешивание основного электронного состояния с близлежащими возбужденными (псевдоэффект Яна-Теллера) является единственным источником динамической неустойчивости высокосимметричной конфигурации кристаллической решетки, ведущей к структурному фазовому переходу в диэлектриках. Доказательство дано в общем виде для кубических решеток. Показано, что наибольший вклад в стабилизацию системы при понижении локальной симметрии вносит образование новых ковалентных связей; вклад поляризационных эффектов менее значителен.

С доказательством псевдоян-теллеровского происхождения неустойчивости многоатомных систем в невырожденном состоянии и с учетом ян-теллеровской неустойчивости при наличии электронного вырождения становится возможным предложить единую картину изменения фазового состояния вещества в конденсированных средах как обязанного последовательным процессам скачкообразного нарушения симметрии с переходом от более высокой симметрии к более низкой при понижении температуры, причем микромеханизм понижения потенциальной энергии во всех этих переходах единый: эффект (псевдоэффект) Яна—Теллера.

Идея вибронного (псевдоян-теллеровского) происхождения структурных фазовых переходов в диэлектрических кристаллах, предложенная нами в середине 60-х годов [1], получила затем дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение в ряде работ [2, 3]. В применении к диэлектрикам-полупроводникам это направление развивалось в работах Н. Н. Кристофеля и его сотрудников [4]. Для кристаллов с ян-теллеровскими центрами возможность структурного фазового перехода с упорядочением искажений предсказывалась еще раньше [5]. Для металлов аналогичные утверждения о неустойчивости решетки, приводящей к структурным фазовым превращениям, известны под названием зонного эффекта Яна—Теллера и пайерльсовского перехода [6, 7].

Легко видеть, что все эти (и другие аналогичные) работы объединяются единством механизма неустойчивости высокосимметричной конфигурации решетки, приводящей к фазовому переходу: во всех случаях источником такой неустойчивости является достаточно сильное смешивание близких по энергии электронных состояний ядерными смещениями в направлении неустойчивости (вибронное смешивание). В случае металлов и ян-теллеровских центров, т. е. при наличии электронного вырождения или квазивырождения, вибронный механизм неустойчивости не вызывает сомнений, ибо он вытекает из теоремы Яна—Теллера. Менее очевидным является действительность этого механизма в случае диэлектриков, когда основное состояние не вырождено и щель  $2\Delta$  до возбужденных состояний велика. В этом случае выполнимость условия неустойчивости  $F^2/K_0 > \Delta$ , где  $F$  — вибронная константа смешивания, а  $K_0$  — силовая константа (без учета смешивания), на первый взгляд кажется проблематичной.

В последние годы, однако, удалось показать, что большие  $\Delta$  не являются препятствием для выполнения условия вибронной неустойчивости, ибо вибронные константы  $F$  (и силовые константы  $K_0$ ) меняются в широких

пределах и могут быть определяющими в указанном неравенстве. Более того, было показано, что вибронное смешивание является единственным источником неустойчивости высокосимметричной конфигурации многоатомных систем [8-10]. Это обстоятельство позволило выдвинуть идею об единственности вибронного происхождения структурных фазовых переходов в кристаллах [11].

В настоящей статье: 1) приведены результаты строгого доказательства единственности вибронного происхождения неустойчивости высокосимметричной конфигурации кристаллов для кубической решетки; 2) показано, что главным источником этой неустойчивости является образование новых ковалентных связей при искажении решетки; 3) на качественном уровне предложена модель структурных фазовых превращений в конденсированных средах с единым микромеханизмом неустойчивости: эффект (псевдоэффект) Яна—Теллера.

## 1. Единственность вибронной неустойчивости кристаллической решетки диэлектрика

Рассмотрим неустойчивость кубического кристалла-диэлектрика, содержащего  $s$  атомов, по отношению к предельным ядерным смещениям (сдвигам подрешеток), вызывающим структурный фазовый переход. Запишем координаты  $s$  подрешеток в виде  $(x_{k\alpha}, y_{k\alpha}, z_{k\alpha})$  — декартовы координаты ядра

$$X'_k = \frac{1}{\sqrt{N_k}} \sum_{\alpha} X_{k\alpha}; \dots, k = 1, 2, \dots, s. \quad (1)$$

Тогда симметризованные (нормальные) координаты  $3s$  —  $3$  предельных смещений принимают вид

$$X_j = \sum_{k=1}^s C_{jk}^x X'_k; \dots; j = 1, 2, \dots, s-1. \quad (2)$$

Выделим в гамильтониане адиабатического приближения системы члены, зависящие от координат (2) (которые служат параметрами),

$$H = \sum_{k=1}^s V_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{k\alpha}) + \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k, l} \zeta_k \zeta_l R_{k\alpha l \beta}^{-1} + \dots, \quad (3)$$

где  $\zeta_k$  — заряд  $k$ -го ядра ( $e = 1$ ),  $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$  — радиус-вектор электрона,

$$\left. \begin{aligned} V_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{k\alpha}) &= -\varphi_k \sum_{i, \alpha} |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{k\alpha}|^{-1}, \\ R_{k\alpha l \beta} &= [(x_{k\alpha} - x_{l\beta})^2 + (y_{k\alpha} - y_{l\beta})^2 + (z_{k\alpha} - z_{l\beta})^2]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В координатах (2) точное выражение для  $X_j$ -компоненты кривизны адиабатического потенциала в точке максимальной симметрии (силовой константы) имеет вид  $\langle 0 | (\partial H / \partial X_j)_0 | 0 \rangle = 0$

$$K_{X_j X_j} = K_{0X_j X_j} + K_{vX_j X_j}, \quad (5)$$

$$K_{0X_j X_j} = \langle 0 | (\partial^2 H / \partial X_j^2)_0 | 0 \rangle, \quad (6)$$

$$K_{vX_j X_j} = - \sum_n |F_{0n}|^2 / \Delta_{n0}; \quad (7)$$

$$F_{0n} = \langle 0 | (\partial H / \partial X_j)_0 | n \rangle \quad (8)$$

— вибронная константа смешивания, а  $2\Delta = E_n - E_0$  — энергетический интервал до возбужденного состояния. В этих формулах  $K_{0X_j X_j}$  — среднее значение оператора кривизны, а  $K_{vX_j X_j}$  — вклад вибронного смешивания основного состояния с возбужденными (вибронный вклад). Последний всегда отрицателен. Поэтому если  $|K_{vX_j X_j}| > K_{0X_j X_j}$ , то  $K_{X_j X_j} < 0$ , и си-

стема неустойчива по отношению к  $X_j$ -смещениям ядер, причем если  $K_{0x_jx_j} > 0$ , то отрицательную кривизну и, следовательно, динамическую неустойчивость можно получить только за счет вибронного вклада  $K_{0x_jx_j}$ . С учетом (3)

$$\frac{\partial^2 H}{\partial X_j^2} = \sum_{k=1}^s (C_{jk}^x)^2 \frac{\partial^2 V_k}{\partial X_k'^2} + \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} \sum_{\alpha, \beta} \sum'_{k, l} \zeta_{k'l} R_{k\alpha l \beta}^{-1}. \quad (9)$$

Заметим, что для любой многоатомной системы

$$\frac{\partial^2 V_k}{\partial X_k'^2} = \frac{1}{N} \zeta_k \sum_{i, \alpha} \left[ \frac{4\pi}{3} \delta(r_i - R_{k\alpha}) - \frac{3(x_i - x_{k\alpha})^2 - |r_i - R_{k\alpha}|^2}{|r_i - R_{k\alpha}|^6} \right], \quad (10)$$

так что

$$\left\langle 0 \left| \frac{\partial^2 V_k}{\partial X_k'^2} \right| 0 \right\rangle = \frac{4\pi}{3} \zeta_k \rho_k + \zeta_k Q_{kXX}, \quad (11)$$

где  $\rho_k$  — численная плотность электронного облака на ядрах подрешетки  $k$ , а  $Q_{kXX}$  — компоненты градиента электрического поля, создаваемого электронами на ядрах этой подрешетки. Так как  $Q_{XX} + Q_{YY} + Q_{ZZ} = 0$ , то, складывая три уравнения (11) для трех компонент координат, имеем

$$\langle 0 | \Delta_k V_k | 0 \rangle = 4\pi \zeta_k \rho_k \geq 0. \quad (12)$$

Для кубического кристалла все три компоненты  $\Delta_k V_k$  эквивалентны и

$$\left\langle 0 \left| \left( \frac{\partial^2 V_k}{\partial X_k'^2} \right)_0 \right| 0 \right\rangle = \frac{4\pi}{3} \zeta_k \rho_k \geq 0. \quad (13)$$

В этом случае из соотношения  $\Delta R_{\alpha\beta}^{-1}$  получаем, что

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} \sum_{\alpha, \beta} \sum'_{k, l} \zeta_{k'l} R_{k\alpha l \beta}^{-1} \right)_0 = 0. \quad (14)$$

Следовательно,

$$K_{0x_jx_j} \geq 0 \quad (15)$$

и аналогично  $K_{0y_jy_j} \geq 0$  и  $K_{0z_jz_j} > 0$  для всех  $j=1, 2, \dots, s-1$ , что и требовалось доказать. Так как приведенное доказательство не зависит от числа  $s$  выбранных смещающимися одинаково подрешеток, то оно верно и по отношению к смещениям, инициирующим переходы в сверхструктуру. Оно верно также для любой многоатомной системы кубической (и более высокой) симметрии. Аналогичное строгое доказательство получено автором для цепочечных структур. Для анизотропного кристалла (как и для произвольной многоатомной системы) остаются в силе приведенные в [8, 9] результаты общего анализа соотношения положительных и отрицательных вкладов в  $K_0$  в уравнениях типа (11), из которых вытекает, что  $K_0$  всегда положительно (для кристаллов отрицательные вклады умножаются на фактор анизотропии  $\gamma \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ , что делает этот вывод еще более убедительным). Особый интерес представляют результаты ab initio расчетов параметров вибронного смешивания для молекулярных систем [9], из которых вытекает также, что ввиду широких пределов изменения  $F$  и  $K_0$  величина энергетической щели  $2\Delta$  до возбужденных электронных состояний, смешивание с которыми приводит к неустойчивости, может быть очень (неограниченно) большим (таких состояний достаточно одного-двух).

## 2. Физический смысл вибронной неустойчивости

Из выражения (5) видно, что так как  $K_0 \geq 0$ , отрицательная кривизна  $K$  адиабатического потенциала (неустойчивость) в данном направлении мо-

жет получиться только за счет вибронного вклада  $K_v$  по (7), определяемого матричными элементами (8) вибронного смешивания с возбужденными состояниями  $|n\rangle$ . Эти смешивания могут быть двух типов: 1) смешиваемые состояния относятся к разным подрешеткам, причем в исходной максимальной-симметричной конфигурации их перекрывание равно нулю по симметрии; 2) смешиваются состояния одной и той же подрешетки. Легко показать, что в первом случае мы имеем дело с образованием новых ковалентных связей при деформации решетки. Для наглядности воспользуемся рисунком, изображающим схематически симметрию последних занятых  $p_x$ -орбиталей ионов кислорода и первых свободных (возбужденных)  $d_{xz}$ -орбиталей ионов  $Ti^{4+}$  в максимально симметричной кубической конфигурации решетки  $BaTiO_3$ . Из схемы одноэлектронных уровней октаэдрического кластера  $TiO_6^{8-} [1, 2]$  видно, что эти орбитали (симметрии  $t_{1u}$  и  $t_{2g}$  соответственно) в кубической решетке (когда на рис. 1 ион титана в центре между двумя кислородами) не перекрываются (заштрихованные положительные и отрицательные области перекрывания взаимно компенсируются). Однако при смещении иона титана вдоль оси  $Z$  ( $t_{1u}$  — смещение) это перекрывание становится отличным от нуля. При этом образуется дополнительная ковалентная  $\pi$ -связь  $Ti-O$ , что и определяет уменьшение кривизны адиабатического потенциала в этом направлении.

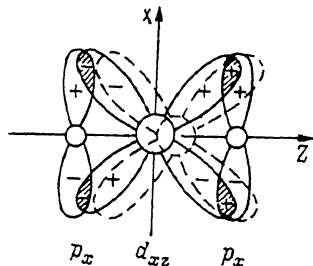


Иллюстрация к происхождению вибронной неустойчивости.

Для этого ковалентного вклада

$$K_v^{cov} = - \left| \left\langle \Psi_{2p_x}^O \left| \left( \frac{\partial H}{\partial Z} \right)_0 \right| \Psi_{3d_{xz}}^{Ti} \right\rangle \right|^2 / \Delta_{3d, 2p}. \quad (16)$$

В случае второго типа смешивания в том же примере  $BaTiO_3$  при том же смещении иона титана смешиваются два состояния атомов кислорода, что соответствует поляризации их электронного облака. Для рассматриваемого случая наибольший вклад дает смешивание  $2p-3$

$$K_v^{pol} = - \left| \left\langle \Psi_{2p_z}^O \left| \left( \frac{\partial H}{\partial Z} \right)_0 \right| \Psi_{3s}^O \right\rangle \right|^2 / \Delta_{3s, 2p}. \quad (17)$$

Оценки интегралов с использованием слэтеровских функций показывают, что поляризационный вклад значительно меньше ковалентного примерно на порядок величины:  $K_v^{pol}/K_v^{cov} \approx 0.08$  (заметим, что  $2\Delta_{3d, 2p} \sim 2$  эВ, в то время как  $2\Delta_{3s, 2p} \sim 10$  эВ). Для сравнения приведем данные численных ab initio расчетов аналогичных членов вклада в неустойчивость плоской конфигурации молекулы аммиака по отношению к выходу атома азота из плоскости водородов [9]:  $K_v^{pol}/K_v^{cov} = (-0.06 \text{ мдн/Å}) / (-0.62 \text{ мдн/Å}) \approx 0.1$ .

Сильное преобладание ковалентного вклада над поляризационным непосредственно объясняет причину неудачи теории Слэтера (и ей подобных см. в [12]), пытавшегося объяснить происхождение неустойчивости решетки поляризацией ионов окружения смещающихся атомов: полное игнорирование ковалентного вклада (псевдоэффекта Яна—Теллера) приводит к необходимости предположить необычно большие поляризуемости («поляризационная катастрофа»). В той же плоскости можно рассматривать теорию Билца [13], в которой основная роль в возникновении неустойчивости приписывается особой поляризуемости кислородных октаэдров.

Ковалентное (локальное) происхождение вибронной неустойчивости приводит к идее о возможности существования неупорядоченных фаз в кристаллах, фазовые переходы в которых «классически» считались типа смещения. Для случая типа  $BaTiO_3$  уже в первой работе по вибронной теории [1] предсказывалось, что ввиду сложного характера адиабатического потенциала с восьмью глубокими минимумами, двумя типами седлообразных точек и максимумом в центросимметричном положении атома титана только

низкотемпературная ромбоэдрическая фаза будет полностью упорядоченной, остальные фазы соответствуют частичному (в орторомбической — по одному направлению и в тетрагональной — по двум) или полному (в парафазе) усреднению движения системы по соответствующим минимумам. При этом фазовые превращения носят характер переходов порядок—беспорядок. Эти выводы получили затем подтверждение в экспериментах по диффузному рассеянию рентгеновых лучей [14] и комбинационному рассеянию света [15]. Недавно К. А. Мюллер [16] получил дальнейшее подтверждение этой картины фазовых переходов в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  в серии экспериментов по зависимости спектров ЭПР пробных ионов, внедренных в эти кристаллы, от температуры и давления. Им определены также пределы времени жизни ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в тригональных минимумах.

Однако вибронная теория не исключает поведения кристалла, похожего на ожидаемое в переходах типа смещения (например, по характеру мягкой моды). Он реализуется в случае слабой неустойчивости, когда барьер между минимумами очень мал (так что в каждом из них может и не быть локального состояния). Среди перовскитов примером такого кристалла может служить  $\text{RbTiO}_3$  [17]. С точки зрения вибронной теории в этом случае ввиду слабой структурированности поверхности адиабатического потенциала (здесь восемь тригональных минимумов превращаются в желоб) возможен только один фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу, что и наблюдается экспериментально.

### 3. Единая модель структурных превращений в конденсированных средах

Как показано в настоящей работе и в предыдущих публикациях, цитируемых выше, микромеханизм структурных фазовых переходов в кристаллах с изменением их симметрии описывается вибронной неустойчивостью — эффектом или псевдоэффектом Яна—Теллера. Этим же механизмом объясняются и фазовые переходы, в которых структура кристалла меняется без изменения группы симметрии (но с изменением межатомных расстояний). Такой переход возникает из-за вибронного смешивания состояний одинаковой симметрии (но различного электронного распределения) полносимметричными ядерными смещениями. В  $\alpha$ — $\gamma$ -переходе в  $\text{Ce}$  [18] это приводит к изменению характера распределения (делокализации)  $f$ -электронов со всеми вытекающими последствиями для наблюдаемых. В широкозонных металлах аналогичные структурные переходы связаны с зонным эффектом Яна—Теллера и родственным ему пайерльсовским переходом [6, 7]. Наблюдаемому высокотемпературному переходу в сверхпроводящее состояние в ян-теллеровских кристаллах сопутствует структурный фазовый переход [19–21], который тоже имеет вибронную природу.

Недавно было показано [22], что вибронным механизмом можно описать и переход жидкость—кристалл (плавление). Авторы основываются на работах [23, 24], в которых жидкое состояние рассматривается состоящим из подвижных и относительно малоустойчивых высокосимметричных образований, чаще всего икосаэдров. Методом самосогласованного поля в приближении Слэтера—Джонсона  $X_\alpha$ -рассеянных волн (метод ССП  $X_\alpha$ —РВ) они рассчитали электронные состояния — уровни энергии и распределение электронного облака в 19-атомных кластерах ряда элементов и показали, что  $e_g$ — $t_{2g}$  вырождение (псевдовырождение) молекулярных состояний, возникающее при деформации этого кластера в направлении икосаэдра, в соответствии с эффектом (псевдоэффектом) Яна—Теллера ответственно за неустойчивость системы по отношению к смещениям ядер с образованием кубической структуры. Предположив определенную модель взаимодействия между кластерами в жидкости, им удалось оценить температуры плавления серии кристаллов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{W}$ ) в хорошем согласии с опытными данными. Если при понижении температуры замораживание неупорядоченных образований в жидкости из-за их

взаимодействия между собой происходит раньше, чем фазовый переход в кристаллическое состояние, то мы получим сначала аморфное состояние.

Переход газ  $\rightarrow$  жидкость в принципе можно рассматривать сходным образом; ниже приводится лишь общее обсуждение такой возможности. Рассмотрим сначала систему из двух невзаимодействующих атомов, обладающих симметрией  $R(3)\pi(2)$ , где  $R(3)$  — группа вращений свободного атома, а  $\pi(2)$  — группа перестановок из двух атомов. Этой симметрии соответствуют высокие кратности вырождения электронных состояний, так что с включением межатомного взаимодействия в соответствии с (своеобразным) эффектом Яна—Теллера система становится неустойчивой по отношению к сближению этих атомов с образованием молекулы (и понижением симметрии от  $R(3)\pi(2)$  до  $C_{\infty}$ ). Обобщим эту картину и рассмотрим, например, 13 одинаковых атомов (будущего икосаэдрического кластера) в газовой фазе, не взаимодействующих между собой. Группа симметрии такой системы будет  $R(3)\pi(13)$ . Ей соответствуют высокие степени вырождения орбитальных состояний (в том числе 13-кратные), и она содержит в качестве подгруппы группу икосаэдра 1. Эти вырожденные (псевдовырожденные) состояния в соответствии с эффектом (псевдоэффектом) Яна—Теллера неустойчивы по отношению к симметризованным ядерным смещениям, переводящим ее в икосаэдр (или в систему с более низкой симметрией) с понижением потенциальной энергии. С учетом коллективных взаимодействий и энтропийного вклада в такой системе при понижении температуры произойдет фазовый переход газ  $\rightarrow$  жидкость, инициированный вибронной неустойчивостью.

Во всех этих переходах прослеживается общая закономерность: образование новых химических связей снижает локальную симметрию системы. При этом если снижение энергии из-за образования новой связи больше, чем ее повышение из-за искажения прежних связей (если таковые были), то понижается и суммарная потенциальная энергия системы. Именно это положение и сформулировано строго и в наиболее общем виде в эффекте и псевдоэффекте Яна—Теллера. Важной особенностью этих эффектов является и то, что для состояний более низкой симметрии в минимумах адиабатического потенциала не только потенциальная энергия понижается на  $E_{JT}$ -энергию стабилизации в эффекте Яна—Теллера [2], но и энтропия понижается на  $\Delta S_{JT}$  (энтропия высокосимметричной конфигурации выше, так как она получается усреднением по низкосимметричным). Поэтому, записав соответствующие выражения для свободной энергии и введя температуру  $T_0 = E_{JT}/\Delta S_{JT}$ , можно легко показать, что в указанных системах при этой температуре произойдет внезапное нарушение симметрии (фазовый переход). Эта картина дает некоторый ключ к пониманию фазовых превращений в целом, позволяет сформулировать общие критерии их появления и открывает пути их более подробного исследования. Во всех случаях критерий возникновения вибронной неустойчивости, инициирующей фазовый переход, определяется параметрами электронного строения высокосимметричной конфигурации системы (типа (7), (8)), а температура фазового перехода зависит еще от параметров взаимодействия вибронно-неустойчивых центров между собой.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Bersuker I. B. Phys. Lett., 1966, vol. 20, N 6, p. 589—591.
- [2] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [3] Bersuker I. B., Vekhter B. G. Ferroelectrics, 1978, vol. 19, N 3, 4, p. 137—151.
- [4] Кристофель Н. Н., Консин П. В сб.: Титанат бария. М.: Наука, 1973, с. 11—19; Kristoffel N. N., Konsin P. I. Ferroelectrics, 1973, vol. 6, N 1, p. 3—12.
- [5] Gehring G. A., Gehring K. A. Rep. Prog. Phys., 1975, vol. 38, p. 1—89.
- [6] Friedel J. Phase transitions and electron—phonon couplings in perfect crystals. Modulated structures, in: Electron—Phonon Interactions and Phase Transitions, ed. T. Riste. New York: Plenum Press, 1977, p. 1—49.
- [7] Кристофель Н. Н. ФТТ, 1964, т. 6, № 11, с. 3266—3271.
- [8] Берсукер И. Б. ТЭХ, 1980, т. 16, № 3, с. 291—299; Bersuker I. B. Nouveau J. Chimie, 1980, vol. 4, N 3, p. 139—145.

- [9] *Bersuker I. B., Gorinchoy N. N., Polinger V. Z.* Theoret. Chim. Acta, 1984, vol. 66, N 1, p. 161—172.
- [10] *Ребанэ Т. К.* ТЭХ, 1984, т. 20, № 5, с. 532—539.
- [11] *Bersuker I. B.* Phase Transitions, 1981, vol. 2, N 1, p. 53—61; Ferroelectrics, 1985, vol. 63, N 1—4, p. 135—142.
- [12] *Вахс В. А.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М.: Наука, 1973. 327 с.
- [13] *Bilz H., Bussman A., Benedek G., Büttner H., Strauch D.* Ferroelectrics, 1980, vol. 25, p. 339; *Büttner H., Bilz H.* In: Recent Developments in Condensed Matter Physics, ed. Devreese, Plenum, New York, 1981, vol. 1, p. 49.
- [14] *Comes R., Lambert M., Guinier A.* Sol. St. Commun., 1968, vol. 6, N 6, p. 715—719.
- [15] *Quittet A. M., Lambert M.* Commun. Sol. St. Phys., 1973, vol. 12, N 9, p. 1053.
- [16] *Muller K. A.* Microscopic probing of BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric phase transitions by EPR, In: Proc. Conf. Nonlinearity in Condensed Matter Physics, Los Alamos (USA), Heidelberg: Springer-Verlag, 1986, p. 1—13; *Helv. Phys. Acta*, 1986, vol. 59, N 4, p. 874—884.
- [17] *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А.* и др. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. М.: Наука, 1971. 476 с.
- [18] *Eberhart M. E.* Sol. St. Commun., 1985, vol. 54, N 2, p. 187—191.
- [19] *Bednorz J. C., Takashide M., Müller K. A.* Europhys. Lett., 1987, vol. 3, N 3, p. 379—385; *Bednorz J. C., Müller K. A.* Z. Phys. B, 1986, Bd 64, S. 189—193.
- [20] *Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wnag Y. O.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 4, p. 405—407.
- [21] *Gava R. L., van Dover R. B., Batlogg B., Rietman E. A.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 4, p. 408—410.
- [22] *Eberhart M. E., Johnson K. H., Adler D., O'Handley R. C.* J. Non-Cryst. Sol., 1986, vol. 83, N 1—2, p. 12—26.
- [23] *Sadoc J. F.* J. Non-Cryst. Sol., 1981, vol. 44, N 1, p. 1—16.
- [24] *Steinhardt P. J., Nelson D. R., Ronchetti M.* Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 47, N 18, p. 1297—1300.

Институт химии АН МССР  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1987 г.  
В окончательной редакции  
1 февраля 1988 г.