

06,07

Простая теория сегнетоэлектрической неустойчивости, описывающая переход 1-го рода, близкого ко второму

© П.И. Арсеев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: ars@lpi.ru

Поступила в Редакцию 17 июня 2026 г.

В окончательной редакции 20 июня 2026 г.

Принята к публикации 30 июня 2026 г.

Рассмотрен механизм сегнетоэлектрической неустойчивости, основанный на том, что состояние с поляризацией внутри элементарной ячейки и ненулевым постоянным электрическим полем внутри конденсатора с образцом может иметь более низкую энергию, чем состояние без поляризации и поля. Показано, что учет кулоновского взаимодействия между наведенными зарядами в образце приводит к появлению конечного скачка поляризации при переходе, т. е. к изменению рода перехода со 2-го на 1-й.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая неустойчивость, кулоновское взаимодействие, поляризация, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63678.10396

1. Введение

В работе [1] был сформулирован новый взгляд на сегнетоэлектрическую неустойчивость, основанный на том, что „электростатическое“ понижение энергии для образца в конденсаторе в некоторых случаях делает более выгодным состояние с перераспределенным зарядом внутри элементарной ячейки. При этом даже не было необходимости определять, что называть „возникновением поляризации“. В исходной простой формулировке подход приводил к фазовому переходу 2-го рода, и оставался неисследованным вопрос о влиянии на фазовый переход кулоновского взаимодействия между индуцированными зарядами. В настоящей статье изложена более полная и последовательная теория, основанная на том же базовом подходе к задаче. Эта теория описывает переход с конечным скачком „параметра порядка“, что соответствует экспериментально наблюдаемому поведению большинства сегнетоэлектриков [2,3]. Такие переходы принято называть „переходами 1-го рода, близкими ко второму“, хотя по своему происхождению и сути это, скорее, переходы 2-го рода с конечным скачком параметра порядка.

Как и в статье [1], здесь рассматриваются только собственные сегнетоэлектрики, параметр порядка которых представляется векторной величиной. Для описания несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов с параметрами порядка более сложной структуры необходимо учитывать и более сложное взаимодействие различных степеней свободы в образце (см. гл. 4 в книге [3]).

В нашем подходе мы снова будем опираться на идею о появлении неустойчивости в следующей полной экспериментальной системе: образец сегнетоэлектрика

в металлических обкладках, подключенных к внешнему конденсатору, задающему напряжение. Возможность такой постановки задачи упоминалась, например, в работе [4]. При нулевом внешнем напряжении неустойчивость в такой системе означает появление конечного скачка заряда на рабочем конденсаторе, который хорошо определяется экспериментально [5]. На другом языке эта неустойчивость может трактоваться как появление расхожимости диэлектрической проницаемости образца.

Большим преимуществом такой „экспериментальной“ постановки задачи является отсутствие необходимости вводить понятие локальной статической электрической поляризации в кристалле. Конечно, неявным образом „поляризация“, т. е. некоторое перераспределение заряда внутри элементарной ячейки, всегда появится при переходе. Такое перераспределение заряда составляло основу так называемой „современной теории сегнетоэлектричества“, которую предложил Р. Реста [6,7] и развил Вандербильт [8]. Ниже мы покажем, что предлагаемая теория согласуется с подходом Реста–Вандербильта.

Учет дополнительного кулоновского взаимодействия, вызванного перераспределением заряда внутри ячейки, оказывается важным для теории, т. к. может менять род перехода. Если предложенная в работе [1] теория воспроизводила теорию Гинзбурга–Ландау (ГЛ) [9] при температурах, близких к критической, и описывала переход 2-го рода, то развиваемая в настоящей статье теория приводит к переходам 1-го рода, близкого ко 2-му, и должна сравниваться с теорией Девоншира [10], широко используемой для объяснения скачка параметра порядка при сегнетоэлектрическом переходе. Однако мы покажем, что, в отличие от переходов 2-го рода, кубическое (по квадрату параметра порядка) разложе-

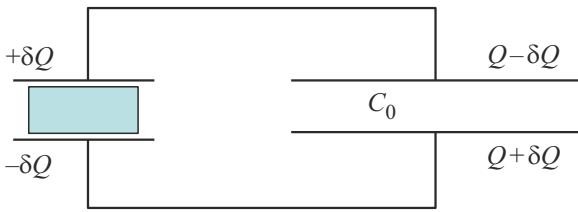


Рис. 1. Система, которая исследуется на устойчивость. Слева — рабочий конденсатор с образцом, справа — конденсатор очень большой емкости C_0 . Перенос заряда δQ является вариационным параметром.

ние Девошира даже вблизи критической температуры, видимо, плохо описывает реальную ситуацию.

2. Сегнетоэлектрическая неустойчивость как неустойчивость экспериментальной системы

Для исследования возможности появления сегнетоэлектрической неустойчивости используем формулировку, упомянутую в работе [4]. Эта формулировка предполагает, что мы не рассматриваем исключительно бесконечный массив сегнетоэлектрика, а исследуем свойства полной системы, аналогичной экспериментальным системам для измерения сегнетоэлектрических свойств (упрощенная схема Соiera–Тауэра [11]). Эта система состоит из рабочего конденсатора емкостью C с образцом и внешнего конденсатора большой емкости C_0 , заряд Q на котором задает напряжение на рабочем конденсаторе (рис. 1).

При переносе заряда δQ со внешнего конденсатора на рабочий энергия этой системы изменяется на величину

$$\Delta F = \frac{\delta Q^2}{2C} + \frac{(Q - \delta Q)^2 - Q^2}{2C_0} \simeq \frac{\delta Q^2}{2C} - \delta Q U_{\text{ext}}.$$

Предполагается, что $C_0 \gg C$ и $U_{\text{ext}} = Q/C_0$. Эту же величину можно переписать в терминах электрического поля E , появляющегося в рабочем конденсаторе.

$$\begin{aligned} E = 4\pi\delta Q/S \rightarrow \Delta F &= \frac{\delta Q^2}{2C} + \frac{(Q - \delta Q)^2 - Q^2}{2C_0} \\ &\simeq \frac{E^2}{8\pi} SL - \frac{EE_{\text{ext}}}{4\pi} SL, \end{aligned} \quad (1)$$

где S — площадь рабочего конденсатора, L — расстояние между пластинами, $E_{\text{ext}} = U_{\text{ext}}/L$.

Помимо этих чисто электростатических энергий, есть еще изменение свободной энергии образца $\Delta F_M(E)$ при появлении в конденсаторе поля E .

$$\Delta F_M(E) = F_M(E) - F_M(0).$$

Мы будем пользоваться в дальнейшем параметром E , всегда связанным с переносом заряда δQ формулой (1).

Полное изменение свободной энергии всей системы

$$\begin{aligned} \Delta F(E) &= \Delta F_M(E) + \frac{\delta Q^2}{2C} \\ &= \Delta F_M(E) + \frac{E^2}{8\pi} SL - \frac{EE_{\text{ext}}}{4\pi} SL. \end{aligned}$$

Если при $E_{\text{ext}} = 0$ минимум свободной энергии достигается при параметре $E \neq 0$, такая ситуация и соответствует появлению собственно сегнетоэлектрической неустойчивости.

Так же, как в предыдущей работе [1], выделим в элементарной ячейке образца подсистему (небольшой набор состояний), способную легко поляризоваться в поле. Поведение этой подсистемы и будет определять в основном сегнетоэлектрический переход. Вклад от остальных состояний системы корректирует какие-то конкретные цифры и может быть учтен поправочными коэффициентами (фоновой диэлектрической проницаемостью, например). Примерами такой подсистемы являются в NaNO_2 группа атомов NO_2 , которая может находиться в симметричном и антисимметричном состоянии благодаря двум эквивалентным позициям в решетке. Суперпозиция этих состояний соответствует смещению атомных зарядов, т.е. появлению поляризации.

В перовскитоподобных сегнетоэлектриках (BaTiO_3) такую подсистему образуют состояния d_{xz} титана и состояния p_x ближайших по оси X кислородов, а также еще две аналогичные группы состояний в плоскостях xy и yz (см. ниже рис. 4). (Более аккуратно на языке зон случай BaTiO_3 рассмотрен в работе [1]). Несмотря на различия в деталях, такие подсистемы описываются однотипными гамильтонианами. В самом простом варианте у нас есть гамильтониан, соответствующий основному (нижнему) Ψ_0 и верхнему Ψ_1 состояниям выделенной подсистемы с собственными энергиями ε_0 и ε_1 :

$$H_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

И есть гамильтониан, описывающий взаимодействие этих двух состояний с электрическим полем E :

$$V = \begin{bmatrix} 0 & Ed \\ Ed & 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Здесь $d = \langle \Psi_0 | er | \Psi_1 \rangle$ — дипольный матричный элемент между основным и верхним состояниями (e — заряд электрона, r — оператор координаты).

При $T = 0$ изменение энергии основного состояния (2) на элементарную ячейку при появлении поля E равно

$$\Delta F = \frac{1}{2} \left[\Delta\varepsilon - \sqrt{\Delta\varepsilon^2 + 4(Ed)^2} \right] + \frac{E^2}{8\pi} v_0 - \frac{EE_{\text{ext}}}{4\pi} v_0, \quad (5)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки, $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$. Если все энергии нормировать на величину $\Delta\epsilon$, то в безразмерных переменных

$$\Delta F = \frac{1}{2} [1 - \sqrt{1 + P^2}] + \frac{1}{4} \kappa P^2 - \kappa P (dE_{\text{ext}}). \quad (6)$$

Здесь „поляризация“ P определена как

$$P = \frac{2Ed}{\Delta\epsilon}, \quad \kappa = \frac{v_0 \Delta\epsilon}{8\pi d^2}. \quad (7)$$

Если рассматривать только простые геометрии, когда ось, вдоль которой происходит поляризация некоторой подсистемы в ячейке, совпадает с „вертикальной“ осью конденсатора, то поляризация P будет просто скаляром, этим случаем мы и ограничимся.

В формуле (6) появился важный безразмерный параметр κ , управляющий поведением всей системы. При $\kappa > 1$ минимум энергии всегда при $P = 0$, что соответствует обычному диэлектрику. При $\kappa < 1$ возникает неустойчивость, связанная с появлением минимума свободной энергии при конечном значении P , т.е. при конечном значении E и δQ , что и означает появление сегнетоэлектрического состояния. Если оценить параметр κ , то явных ограничений на его величину по сравнению с 1 не возникает:

$$\kappa = \frac{v_0 \Delta\epsilon}{8\pi d^2} \simeq \frac{a_0^3 \Delta\epsilon}{8\pi e^2 a_0^2 \beta^2} = \frac{\Delta\epsilon}{e^2/a_0} \frac{1}{8\pi \beta^2}. \quad (8)$$

Здесь появилось отношение расстояния между уровнями $\Delta\epsilon$ к энергии порядка Ридберга e^2/a_0 , реальные значения которого 0.1–0.5, и коэффициент $\beta = d/ea_0$, разумные значения которого — порядка 0.1–0.4 (a_0 — постоянная решетки). То есть $8\pi\beta^2 \simeq 0.24 - 4$. Несмотря на грубость этих оценок, видно, что параметр κ легко может быть в разных материалах как больше, так и меньше 1.

Формула (6) позволяет несколько под другим углом взглянуть и на обычную статическую диэлектрическую проницаемость материалов, не употребляя слова „наведенные заряды на поверхности“ и т.д. При любом измерении диэлектрической проницаемости меряется изменение заряда Q , возникающее при внесении образца в конденсатор, по сравнению с конденсатором без образца в небольшом внешнем поле E_{ext} . В рамках линейного отклика из (6) получаем, что минимум свободной энергии при заданном E_{ext}

$$P(E_{\text{ext}}) = \frac{2\kappa}{(\kappa - 1)} (dE_{\text{ext}}). \quad (9)$$

Отсюда

$$\delta Q = \frac{\kappa}{(\kappa - 1)} \delta Q_0, \quad (10)$$

где δQ_0 — заряд на конденсаторе при том же E_{ext} , но в отсутствие образца. Коэффициент $\kappa/(\kappa - 1)$ и есть диэлектрическая проницаемость. Т.е. можно определить

диэлектрическую проницаемость через изменение заряда на конденсаторе в новом основном состоянии всей системы при внесении образца. Никаких рассуждений о поверхностных зарядах здесь явно не присутствует, только соображения о минимальности энергии в основном состоянии всей системы.

Непривычным на первый взгляд является выбор параметром порядка поля E (или δQ на рабочем конденсаторе), вместо какой-либо характеристики самого образца. Однако теорию можно переформулировать в следующих терминах. Будем считать, что основным состоянием выделенной подсистемы без поля является состояние Ψ_0 с энергией ϵ_0 . Есть второе состояние Ψ_1 с более высокой энергией ϵ_1 . Рассмотрим два ортогональных состояния подсистемы, являющихся суперпозицией исходных с некоторым коэффициентом α :

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &= \sqrt{1 - \alpha^2} \Psi_0 + \alpha \Psi_1, \\ \Psi_{\bar{\alpha}} &= \sqrt{1 - \alpha^2} \Psi_1 - \alpha \Psi_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Теперь поиск основного состояния будет включать выбор этого коэффициента суперпозиции α , обеспечивающего минимум свободной энергии. Свободная энергия в терминах независимых переменных α и E дается вместо (5) выражением

$$\Delta F = \alpha^2 \Delta\epsilon - 2(Ed)\alpha\sqrt{1 - \alpha^2} + \frac{E^2}{8\pi} v_0 \quad (12)$$

(здесь опущен член с внешним полем). Взяв минимум по α при фиксированном E и выразив α через E , мы вернемся к свободной энергии (5), (6). Если же сначала взять минимум по E , то останется функционал от α :

$$\begin{aligned} \Delta F/\Delta\epsilon &= \alpha^2 - \frac{1}{\kappa} \alpha^2 (1 - \alpha^2) \\ &= \alpha^2 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) + \frac{1}{\kappa} \alpha^4. \end{aligned} \quad (13)$$

Для этого простого функционала надо исследовать, при каких значениях α достигается минимум. Видно, что точка $\kappa = 1$ отделяет устойчивое состояние с $\alpha = 0$ от состояния с $\alpha \neq 0$. Но появление гибридного состояния Ψ_α в качестве основного вместо исходного состояния Ψ_0 и означает перенос заряда внутри ячейки, как это схематично показано на рис. 2.

Параметр α служит мерой переноса заряда по состояниям подсистемы, т.е. мерой появления поляризации внутри ячейки. Среднее значение дипольного матричного элемента по состоянию Ψ_α равно

$$\langle d \rangle = \langle \Psi_\alpha | \hat{d} | \Psi_\alpha \rangle = 2d\alpha\sqrt{1 - \alpha^2}. \quad (14)$$

Такая формулировка имеет прямую связь с теорией Реста–Вандербиля, в которой параметр поляризации

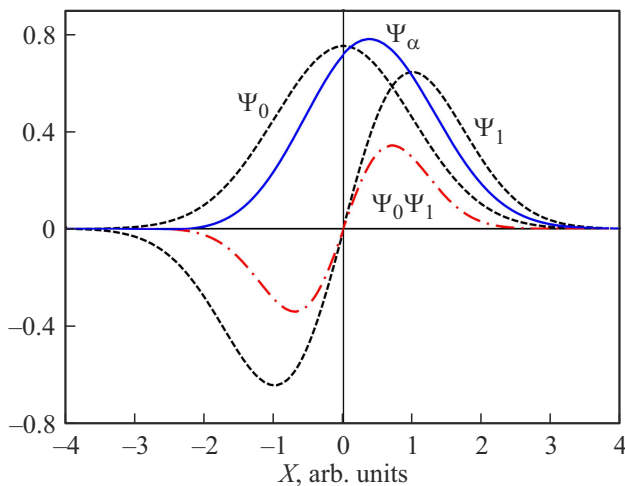


Рис. 2. Изменение волновой функции основного состояния при $\alpha = 0.3$. Точками показаны исходное симметричное и антисимметричное состояния Ψ_0 и Ψ_1 , синяя сплошная линия — функция суперпозиции Ψ_α , пунктирная красная — „смещение заряда“ $\propto \Psi_1\Psi_0$.

определялся выражением

$$P = \text{Im} \int dk \left\langle u(k) \frac{\partial}{\partial k} u(k) \right\rangle, \quad (15)$$

где $u(k)$ — блоховские периодические функции для зоны, в нашем случае происходящей из состояний Ψ_α . Из теории твердого тела известно, что эта величина совпадает и со средним переносом „центра функций Ванье“, т.е. со смещением заряда в ячейке при изменении поля от нуля до данного значения. Легко показать, выразив блоховские функции через состояния Ψ_0, Ψ_1 в подходе сильной связи, что появляющееся у нас смещение заряда при ненулевых α соответствует поляризации теории Реста–Вандербиля. Будем для простоты считать, что гибридизация состояний Ψ_1, Ψ_0 между разными ячейками очень мала. (Если гибридизация конечная, коэффициенты суперпозиции α станут зависеть от k). Тогда соответствующая блоховская функция имеет вид

$$\Psi_k^\alpha = \frac{1}{N} \sum_i e^{ikR_i} \left(\sqrt{1-\alpha^2} \Psi_0(r-R_i) + \alpha \Psi_1(r-R_i) \right),$$

$$u_\alpha(k) = \frac{1}{N} \sum_i e^{ik(R_i-r)} \left(\sqrt{1-\alpha^2} \Psi_0(r-R_i) + \alpha \Psi_1(r-R_i) \right).$$

Вычисляя (15), получим

$$P = \text{Im} \int dk \left\langle u_\alpha(k) \frac{\partial}{\partial k} u_\alpha(k) \right\rangle$$

$$= 2 \int dr \Psi_0(r) r \Psi_1(r) \alpha \sqrt{1-\alpha^2} = 2\alpha \sqrt{1-\alpha^2}. \quad (16)$$

Это в точности и есть тот перенос заряда, тот дипольный момент внутри ячейки, который появлялся выше.

В этом смысле параметр α является характеристикой образца, непосредственным образом связанный с поляризацией внутри ячейки. Однако в дальнейшем нам будет удобнее пользоваться параметром P (он же E), понимая его связь и с параметром α , описывающим перенос заряда внутри ячейки.

3. Переход 1-го рода, близкого ко второму

В работе [1] было показано, что расширение выражения (6) на ненулевые температуры всегда описывает переход 2-го рода (если $\kappa < 1$). Однако из эксперимента известно, что сегнетоэлектрический переход часто сопровождается конечным скачком (так называемый переход 1-го рода, близкого ко второму) [2,3]. Оказывается, что переходы „2-го рода со скачком“ могут быть описаны в рамках предложенного подхода, если сделать теорию более полной. В простейшем варианте теории [1] пренебрегалось взаимодействием индуцированных зарядов друг с другом. В реальности перенос заряда внутри ячейки создает области индуцированного заряда, что приводит к дополнительному кулоновскому взаимодействию, по сравнению с исходным состоянием, что должно быть учтено при поиске минимума энергии всей системы. Если добавить это взаимодействие в теорию, то будет учтено все, что касается кулоновского взаимодействия в полной системе: взаимодействие заряда на пластинах друг с другом, взаимодействие зарядов на пластинах с зарядами среды и взаимодействие зарядов среды между собой.

Чтобы понять, к чему приводит взаимодействие индуцированных зарядов друг с другом, рассмотрим изменение плотности заряда в ячейке сначала при температуре $T = 0$. Изменение плотности заряда в ячейке для нашей выделенной подсистемы определяется величиной

$$\delta\rho = |\Psi_\alpha|^2 - |\Psi_0|^2$$

$$= \alpha^2(\Psi_1^2 - \Psi_0^2) + 2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\Psi_0\Psi_1. \quad (17)$$

Как видно из рис. 3 для случая, когда основное состояние симметричное, а верхнее — антисимметричное (что, видимо, является самым распространенным вариантом), первый вклад в правой части имеет квадрупольный характер, второй — дипольный. (В теории Реста фигурирует только 2-й вклад).

Симметрия перовскитов и, скажем, нитрита натрия, такова, что в сумме вкладов кулоновского взаимодействия зарядов в данной ячейке с зарядами в других ячейках останется только „квадруполь-квадрупольное“ и „диполь-дипольное“ взаимодействие. Пространственное распределение зарядов в ячейке всегда задано фиксированными функциями Ψ_0, Ψ_1 при любой степени

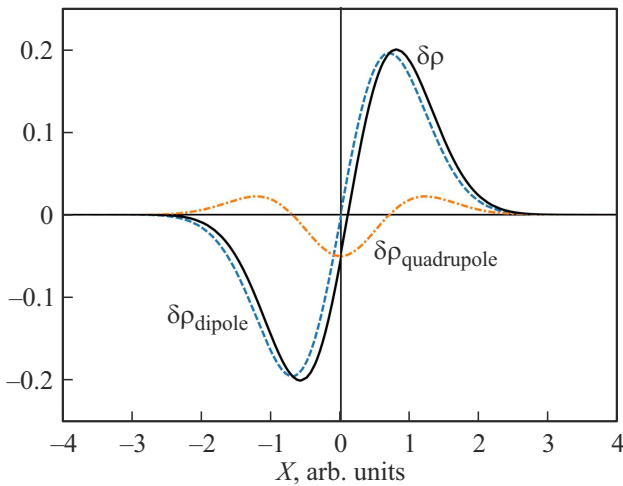


Рис. 3. Схематичное изображение изменения пространственной плотности заряда внутри элементарной ячейки при поляризации подсистемы. Сплошной линией показано общее изменение заряда, а штриховой и штрих-пунктирной — его дипольная и квадрупольная составляющие соответственно. Видно, что основное изменение связано обычно с дипольным вкладом.

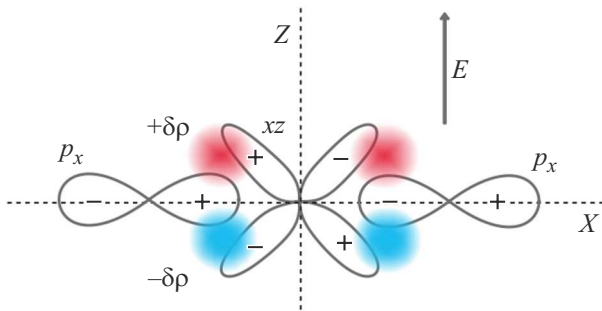


Рис. 4. Схематичное изображение геометрического распределения индуцированного заряда в перовскитоподобных соединениях. Электрическое поле направлено по оси Z. Состояния p_x кислорода и состояния d_{xz} титана вдоль оси Z выглядят как симметричные и антисимметричные состояния на рис. 2. При этом ось абсцисс на рис. 2 здесь — это прямая, проведенная параллельно оси Z между атомами титана и кислорода.

поляризации α . Поэтому полный кулоновский интеграл

$$V_{\text{Coulomb}} = \sum_{R_i \neq 0} \int_{\Omega_0} dr \int_{\Omega_i} dr' \frac{\delta\rho(r)\delta\rho(r' - R_i)}{|r - r' + R_i|}, \quad (18)$$

где Ω_0 — выделенная элементарная ячейка, а Ω_i — элементарная ячейка, сдвинутая на R_i от первой, дается некоторой определенной величиной, заданной этой геометрией распределения заряда, умноженной на величину $\alpha^2(1 - \alpha^2)$ для дипольного распределения заряда и на α^4 для квадрупольного.

Для примера, распределение индуцированного дипольного заряда для перовскитов показано схематично на рис. 4.

Таким образом, кулоновское взаимодействие индуцированных зарядов $\delta\rho$ добавляет энергию

$$V_1 = q_1\alpha^2(1 - \alpha^2), \quad V_2 = q_2\alpha^4. \quad (19)$$

где q_1 и q_2 — фиксированные коэффициенты, заданные геометрией решетки и волновыми функциями подсистемы. Сумма этих вкладов

$$V_{\text{Coulomb}} = V_1 + V_2 = q\alpha^2(1 - \alpha^2) + q_2\alpha^4, \quad (20)$$

где $q = q_1 - q_2$.

Учитывая, что возникающая при варьировании (12) (и просто из диагонализации исходного гамильтониана системы в некотором фиксированном поле) связь между полем E и коэффициентом гибридизации α дается выражением

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + P^2}} \right], \quad (21)$$

для полного изменения свободной энергии в терминах переменной P получим

$$\Delta F = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 + P^2} \right] \left(1 - \frac{q_2}{\sqrt{1 + P^2}} \right) + \frac{1}{4} \kappa P^2 + \frac{1}{4} q \frac{P^2}{1 + P^2} + \kappa P (dE_{\text{ext}}). \quad (22)$$

Будем считать, что взаимодействие квадруполь-квадруполь гораздо слабее диполь-дипольного (см. рис. 3), поэтому в дальнейшем членом с q_2 мы пренебрежем и рассмотрим поведение свободной энергии для системы без внешнего поля вида

$$\Delta F = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 + P^2} \right] + \frac{1}{4} \kappa P^2 + \frac{1}{4} q \frac{P^2}{1 + P^2}. \quad (23)$$

Это выражение содержит три определенных вклада: понижение энергии за счет поляризации подсистемы в поле, затраты энергии на создание такого поля и взаимодействие индуцированных зарядов друг с другом.

В данном варианте теории предполагается, что поле E направлено вдоль той оси, вдоль которой происходит поляризация выделенной подсистемы. Например, для перовскитов это оси X, Y, Z . Без внешнего поля два противоположных направления эквивалентны, поэтому все энергии определяются только величиной P^2 . Поэтому в дальнейшем приводятся зависимости $\Delta F(P^2)$.

При разных параметрах κ и q эти зависимости показаны на рис. 5. Эти зависимости существенно отличаются от простой исходной теории. Основное отличие в том, что теперь поведение функции $\Delta F(P^2)$ в нуле не определяет полностью устойчивость парафазы. При выполнении критерия $\kappa + q < 1$ ситуация неустойчива в нуле, и переход точно есть. Однако кулоновское взаимодействие приводит к немонотонному изменению $\Delta F(P^2)$ в случае $\kappa + q > 1$, когда рост вблизи нуля сменяется провалом. В этом случае может появиться минимум, лежащий ниже нуля, с конечным значением P^2 . Такое поведение

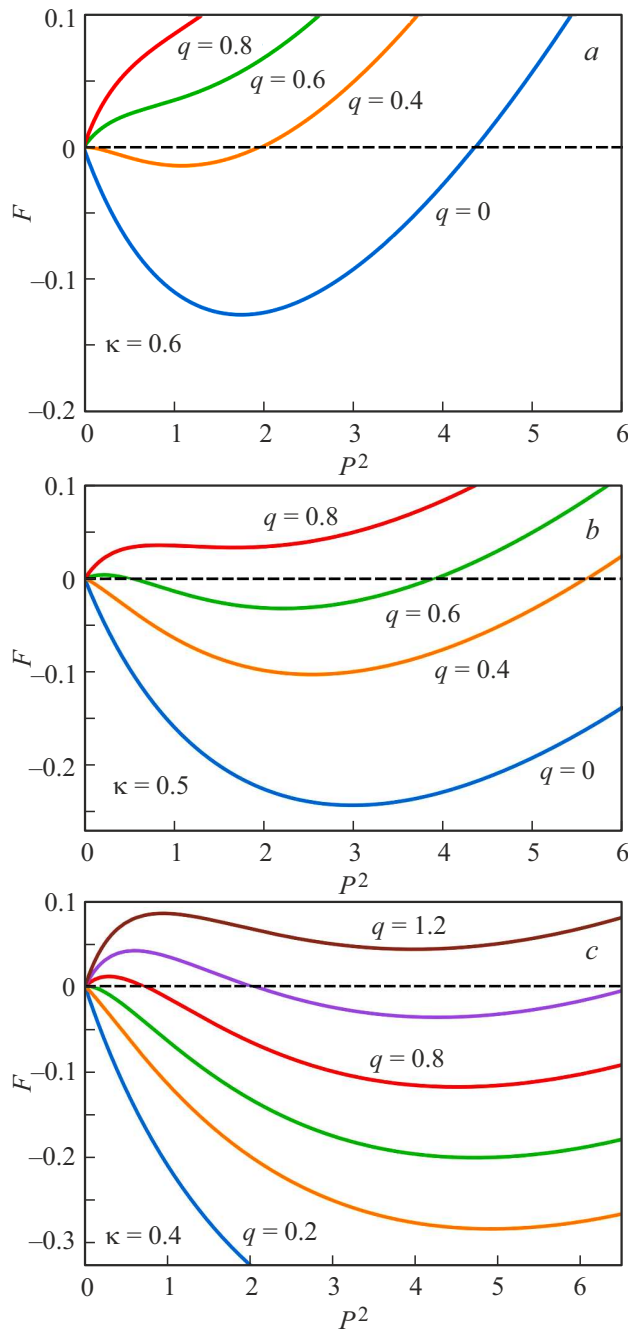


Рис. 5. Зависимость свободной энергии от P^2 при разных параметрах q и κ . За счет кулоновского взаимодействия появляется немонотонность производной $F'(P^2)$.

свободной энергии говорит о возможности наблюдать переход 1-го рода. Но чтобы его описать, необходимо расширить теорию на конечные температуры.

При ненулевой температуре возможен вывод функционала свободной энергии в рамках теории среднего поля, в которой учитывается изменение энергии уровней выделенной подсистемы в данной ячейке в зависимости от средней плотности индуцированного заряда во всех остальных ячейках.

Среднее значение изменения плотности в каждой ячейке при ненулевой температуре запишется так:

$$\begin{aligned} \langle \delta \rho \rangle &= \Psi_\alpha^2 n_\alpha + \Psi_{\bar{\alpha}}^2 n_{\bar{\alpha}} - (\Psi_0^2 n_0 + \Psi_1^2 n_1) \\ &= \Psi_0^2 (n_\alpha - n_0) + \Psi_1^2 (n_{\bar{\alpha}} - n_1) \\ &\quad + (n_\alpha - n_{\bar{\alpha}}) \left[\alpha^2 (\Psi_1^2 - \Psi_0^2) + 2\alpha \sqrt{1 - \alpha^2} \Psi_0 \Psi_1 \right], \end{aligned} \quad (24)$$

где фермиевские числа заполнения n зависят от энергий соответствующих состояний. К энергиям состояний Ψ_α добавляется средняя кулоновская энергия взаимодействия с индуцированной плотностью в других ячейках. Считая диполь-дипольное взаимодействие основным, получим

$$\delta E_\alpha = q\alpha^2(1 - \alpha^2)(n_\alpha - n_{\bar{\alpha}}). \quad (25)$$

Состояния $\Psi_{\bar{\alpha}}$ имеют дипольное распределение заряда противоположного знака по сравнению с Ψ_α . Поэтому взаимодействие со средним дипольным зарядом в других ячейках имеет другой знак:

$$\delta E_{\bar{\alpha}} = -q\alpha^2(1 - \alpha^2)(n_\alpha - n_{\bar{\alpha}}). \quad (26)$$

С учетом взаимодействия индуцированного заряда уровни энергии исходной подсистемы в среднем поле равны

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha &= \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \left[\Delta\varepsilon - \sqrt{\Delta\varepsilon^2 + 4(Ed)^2} \right] + q(T)\alpha^2(1 - \alpha^2), \\ \varepsilon_{\bar{\alpha}} &= \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \left[\Delta\varepsilon + \sqrt{\Delta\varepsilon^2 + 4(Ed)^2} \right] - q(T)\alpha^2(1 - \alpha^2), \end{aligned} \quad (27)$$

где α связано с E соотношением (21). Как в любой теории среднего поля, коэффициент q должен теперь находится самосогласованным образом:

$$q(T) = q(n_\alpha - n_{\bar{\alpha}}),$$

однако изменения $q(T)$ с температурой достаточно плавные в области перехода.

Поскольку мы следим только за перераспределением заряда между двумя состояниями, то $n_\alpha + n_{\bar{\alpha}} = 1$; тогда для чисел заполнения выполнено

$$\begin{aligned} (n_\alpha - n_{\bar{\alpha}}) &= \text{th} \frac{(\varepsilon_{\bar{\alpha}} - \varepsilon_\alpha)}{2T} \\ &= \text{th} \left[\frac{\sqrt{\Delta\varepsilon^2 + 4(Ed)^2} - 2q(T)\alpha^2(1 - \alpha^2)}{2T} \right]. \end{aligned}$$

Возвращаясь к безразмерным переменным, уравнение согласования $q(P)$ при заданной температуре имеет вид

$$q(P) = q \text{th} \left[\frac{\sqrt{1 + P^2} - \frac{1}{2} q(P) \frac{P^2}{1 + P^2}}{2T} \right]. \quad (28)$$

При низких температурах всегда $q(P) \simeq q$.

Теперь можно записать полное изменение свободной энергии при конечной температуре в терминах переменной P :

$$\Delta F = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \sqrt{1 + P^2} \right) + \frac{1}{2} \kappa P^2 + \frac{1}{2} q(P, T) \frac{P^2}{1 + P^2} \right] - T \ln \left[1 + e^{-\frac{\sqrt{1 + P^2} - \frac{1}{2} q(P, T) \frac{P^2}{1 + P^2}}{T}} \right], \quad (29)$$

где $q(P, T)$ определяется самосогласованно из уравнения (28). Это и есть тот функционал свободной энергии,

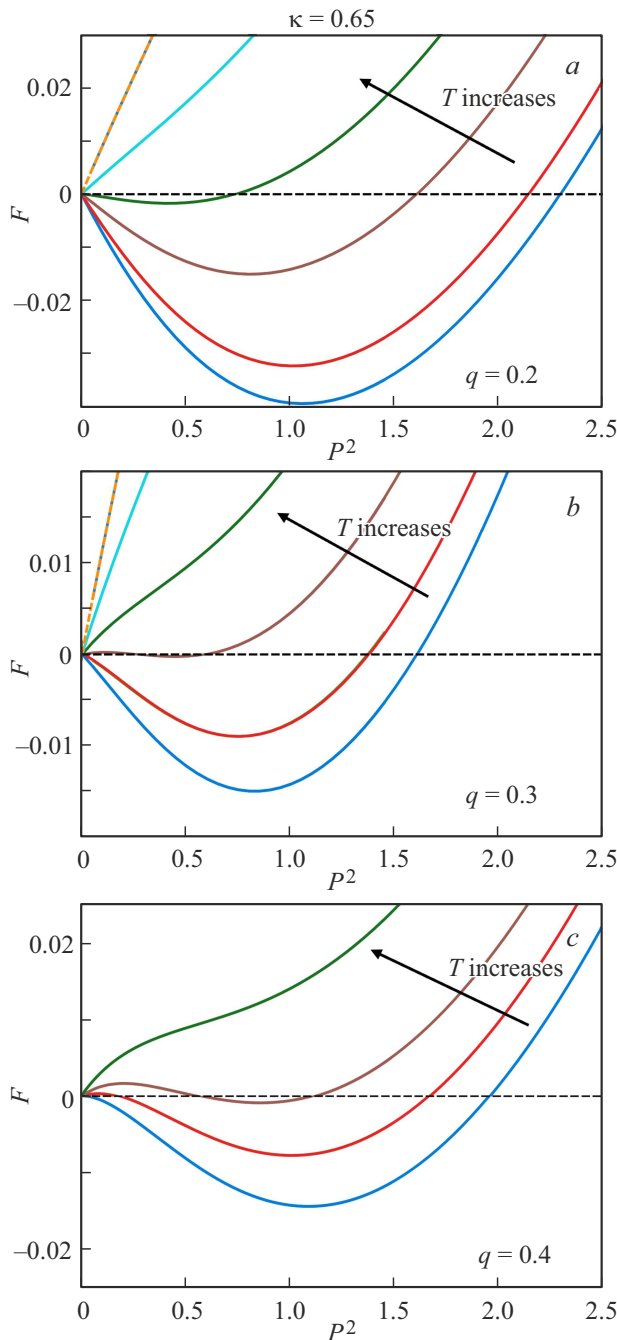


Рис. 6. Изменение свободной энергии от температуры при $\kappa = 0.65$, и при увеличении q сверху вниз: $q = 0.2, 0.3, 0.4$.

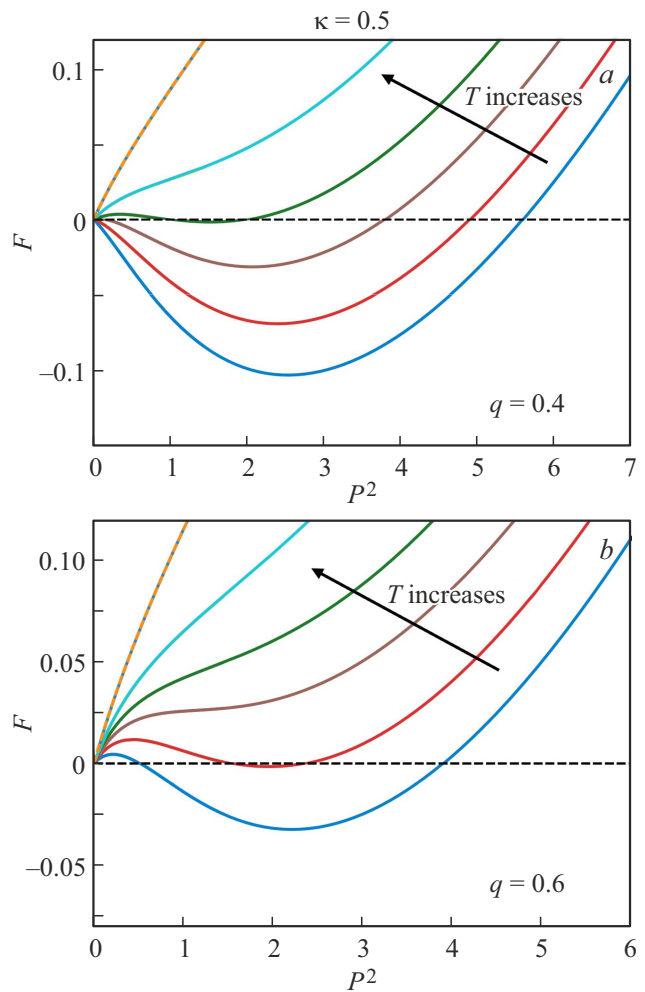


Рис. 7. Изменение свободной энергии от температуры при $\kappa = 0.5$, а) $q = 0.4$ и б) $q = 0.6$.

который описывает собственно сегнетоэлектрические фазовые переходы. К вопросу о его сводимости к теории ГЛ или Девоншира мы вернемся позже.

Построенные по формуле (29) зависимости $F(P)$ при различных параметрах κ и q приведены на рис. 6 и 7.

В отличие от теории, в которой не учитывалось взаимодействие индуцированных зарядов друг с другом, здесь минимум, лежащий ниже минимума симметричной парафазы $P = 0$, может появляться скачком с конечным значением P . При слабом кулоновском взаимодействии между индуцированными зарядами переход фактически не отличается от 2-го рода, как на рис. 6, а. Рост кулоновского взаимодействия приводит к зависимостям, характерным для перехода 1-го рода со скачком параметра порядка, что становится отчетливо видно на рис. 6, с.

При меньшем параметре κ , т.е. большем понижении энергии за счет поляризации подсистемы, и больших значениях кулоновского взаимодействия, переход становится „жестче“, уходя дальше от 2-го рода (рис. 7).

Определяя значение P^2 в минимуме свободной энергии, можно построить зависимость параметра поряд-

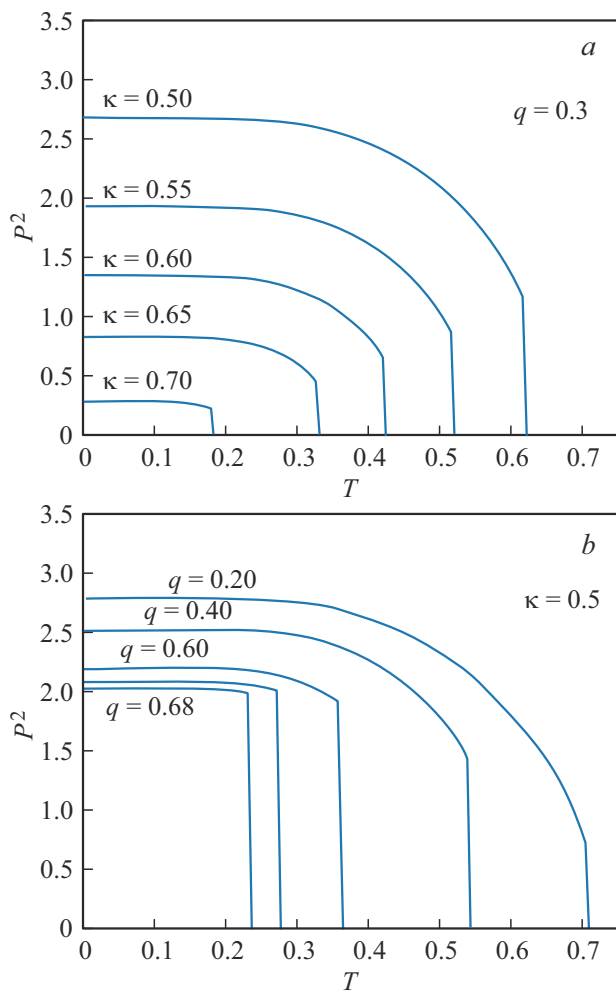


Рис. 8. Зависимость параметра порядка P^2 от температуры. Два разных сценария подавления перехода в зависимости от изменения параметров q и κ .

ка — в нашем случае P^2 — от температуры. На рис. 8 хорошо виден скачок параметра порядка, соответствующий переходу 1-го рода. При увеличении кулоновского взаимодействия между перераспределившимся зарядом (увеличение q) или при уменьшении дипольного взаимодействия подсистемы с полем (увеличение κ) переход постепенно пропадает. Но характер подавления перехода различен, в зависимости от того, какой параметр меняется: увеличивается кулоновское взаимодействие при неизменной величине дипольного взаимодействия или уменьшается величина дипольного взаимодействия при фиксированном кулоновском взаимодействии (см. рис. 8).

Если при фиксированном небольшом кулоновском отталкивании уменьшается дипольное взаимодействие подсистемы с полем (увеличивается параметр κ), то уменьшаются и температура перехода, и величина параметра порядка при $T = 0$. Переход плавно „подавляется“ в ноль (рис. 8, *a*).

Однако при фиксированном достаточно сильном дипольном взаимодействии с полем увеличение кулоновского взаимодействия „уничтожает“ сегнетопереход по другому сценарию (рис. 8, *b*). Переход начинает сильно отличаться от второго рода, с уменьшением критической температуры значение $P(0)$ меняется очень медленно, а затем почти мгновенно переход исчезает совсем. На этом рисунке при $q = 0.7$ перехода уже нет.

4. Связь с теориями ГЛ и Девоншира

Для простой теории без учета кулоновского взаимодействия было показано в работе [1], что вблизи критической температуры точный функционал сводится к квадратичному (по P^2) функционалу ГЛ. Причина этого для перехода 2-го рода очевидна: вблизи критической температуры P^2 мало, следовательно, возможно и разложение в ряд Тейлора. Считается, что теория Девоншира распространяет этот подход разложения в ряд по параметру порядка на более высокие степени. Однако посмотрим на рис. 9 и 10.

На обоих рисунках приведена точная зависимость свободной энергии от параметра P^2 , разложение в ряд Тейлора до кубических членов по P^2 из формулы (29) и полиномиальная кубическая подгонка по интервалу $[0, 0.5]$, продолженная дальше. Рис. 9, *a* показывает, что достаточно хорошее согласие точных кривых с кубическим разложением или подгонкой достигается для слабого кулоновского взаимодействия, когда переход фактически 2-го рода и, по сути, нет необходимости рассматривать кубический член.

При сильном кулоновском взаимодействии (рис. 9, *b*) ряд Тейлора даже качественно не описывает ситуацию, для штрих-пунктирных кривых вообще нет второго минимума.

На рис. 10 видно, что кубическое разложение в ряд Тейлора плохо описывает ситуацию вблизи перехода (температуры в районе 2-й сверху кривой), даже когда качественно воспроизводится зависимость с немонотонным изменением производной. На рис. 10, *a* это разложение вовсе не показывает переход 1-го рода, а на рис. 10, *b* сильно ошибается в температуре перехода и значении скачка поляризации.

На тех же рисунках показана полиномиальная кубическая подгонка по интервалу $[0, 0.5]$, продолженная дальше. Такое полиномиальное кубическое приближение дает несколько лучший результат, чем ряд Тейлора 3-й степени по P^2 , воспроизводя, хотя бы качественно, переход 1-го рода (см. рис. 9, *b*). Но и подгонка плохо воспроизводит реальную зависимость, температуру перехода и поляризацию. Заметим, что не удастся хорошо воспроизвести точные зависимости кубическим полиномом на всем интервале, показанном на рис. 9 и 10. Если добиться более адекватного воспроизведения минимума, появляются большие ошибки в поведении вблизи нуля.

Самое существенное, что коэффициенты полиномиальной подгонки не имеют никакого физического смысла и могут быть воспроизведены из точного выражения (29) только численно. В этом кардинальное отличие теории Девоншира от теории ГЛ. Для переходов 2-го рода квадратичное разложение ГЛ всегда следует из более детальной теории, заведомо работает вблизи T_c , и коэффициенты могут быть найдены из аналитической теории. А для описываемых здесь переходов „1-го рода, близких ко 2-му“ даже вблизи критической температуры ситуация другая: разложение в ряд Тейлора, видимо, не имеет смысла, так как первые члены ряда не описывают правильно общий ход функции до значений поляризации в минимуме. Для улучшения приближения полиномом точной зависимости свободной энергии от P^2 в случае появляющегося скачком конечного значения $P_{\min}$ пришлось бы учитывать большое количество членов, и простота кубического приближения пропала бы.

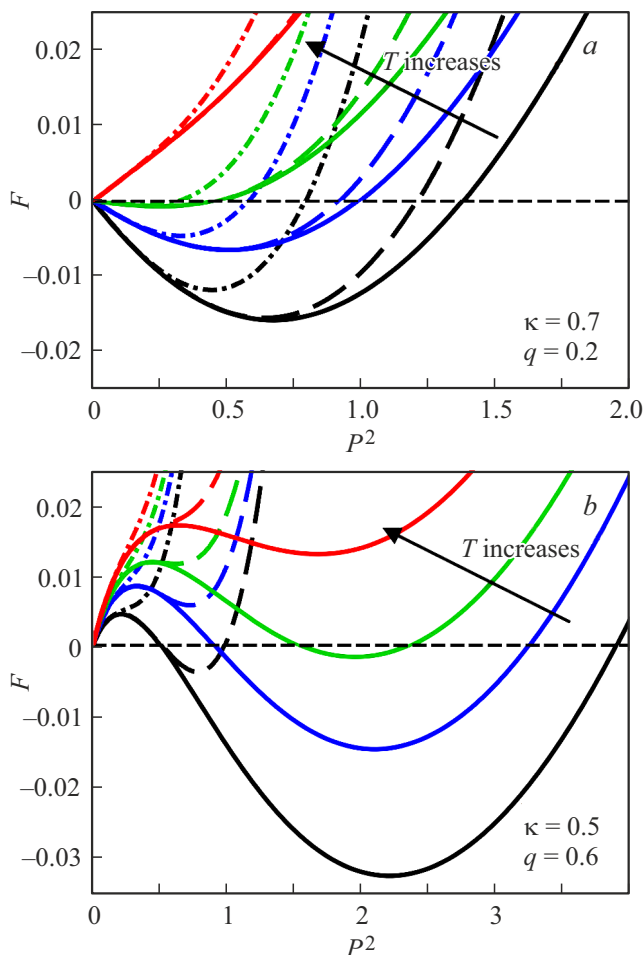


Рис. 9. Сравнение точной зависимости $F(P^2)$ с двумя кубическими (по P^2) приближениями. Сплошные линии — точная зависимость, штрих-пунктирная — кубическое разложение в ряд Тейлора в нуле, штриховая — кубическая полиномиальная подгонка на начальном интервале $[0, 0.5]$, продолженная дальше.

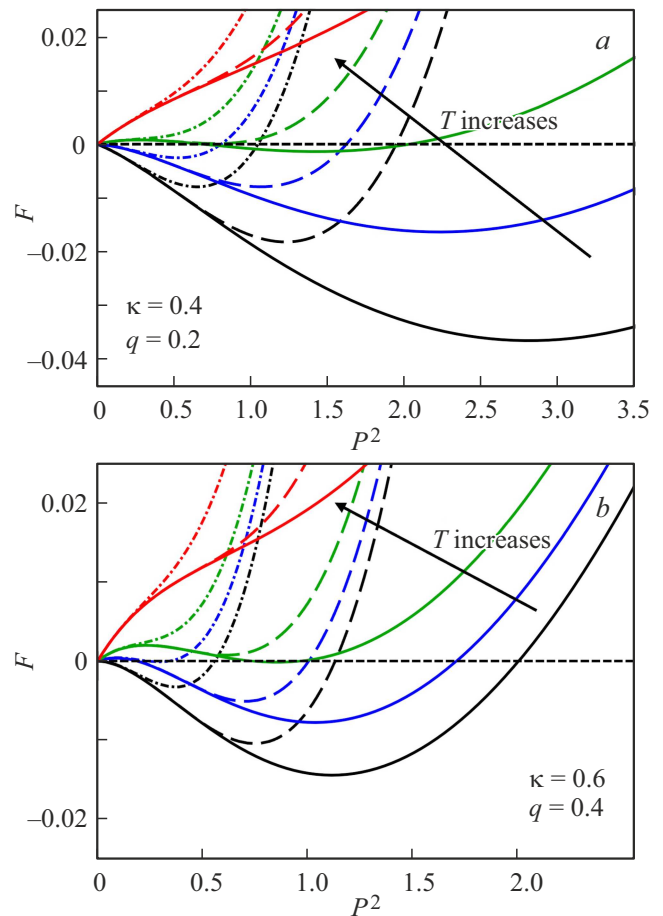


Рис. 10. Сравнение точной зависимости $F(P^2)$ с двумя кубическими (по P^2) приближениями, такое же, как на рис. 9. Для приведенных значений параметров кубическое разложение качественно воспроизводит переход, но с большими ошибками.

Собственно, феноменологический подход Девоншира опирался только на то, что кубический полином — простейшая немонотонная функция, которая может иметь минимум при конечных значениях P . Мы видим, что выражение для свободной энергии (29) обладает этим свойством, но плохо описывается кубическим полиномом вблизи критической температуры.

5. Заключение

Построена простая теория, описывающая переход 1-го рода, близкого ко второму. Эта теория базируется на идее об основном состоянии полной экспериментальной системы: образец сегнетоэлектрика в металлических обкладках, подключенных к внешнему конденсатору, задающему напряжению.

Если для достижения основного состояния должен произойти конечный скачок заряда на обкладках рабочего конденсатора по сравнению с исходным незаряженным состоянием, это и означает появление сегнетоэлектрической неустойчивости. При таком „энергети-

ческом“ подходе к задаче нет необходимости описывать перераспределение заряда внутри элементарной ячейки образца на языке поляризации. При этом возникающее перераспределение заряда согласуется с определением поляризации в теории Реста–Вандербиля.

Существенный вывод из настоящей работы заключается в том, что кулоновское взаимодействие между перераспределенными зарядами играет основную роль в изменении рода перехода от 2-го к 1-му, близкому ко второму.

Сравнение с теорией Девошира показывает, что описание таких переходов вряд ли можно строить простым добавлением к ГП кубического по P^2 члена. Если для переходов 2-го рода ограничение квадратичным разложением ГП и пренебрежение высшими членами является полностью обоснованным, то для этих переходов точная зависимость, видимо, описывается только большим количеством членов ряда Тейлора — кубического приближения недостаточно: ведь должна воспроизводиться функция вблизи конечного значения $P_{\min}$.

Что касается необходимых для появления сегнетоэлектрических свойств материала, то в элементарной ячейке кристалла должна быть подсистема (набор уровней), сильно понижающая свою энергию во внешнем поле. Механизм этого понижения энергии, видимо, одинаков во всех сегнетоэлектриках — это обобщенный эффект Яна–Теллера. Нарушение симметрии при появлении поля приводит к расщеплению энергии группы состояний, и если заполнена часть этих состояний, то возникает общее понижение энергии (см. например, [12]). Новым в предлагаемом подходе можно считать то, что используется „квантовое“ понижение симметрии, а не „геометрическое“, т.е. не искажения решетки, а появление несимметричных квантовых состояний некоторой подсистемы. Квантовые состояния подсистемы ответственной за переход (в перовскитах — электронные, в NaNO_2 — состояния группы NO_2), становятся несимметричными, что приводит к понижению энергии. Этот подход применим в равной мере к переходам, которые традиционно разделяются на переход типа порядок–беспорядок и переход типа смещения [13], делая такое разделение не обязательным. В настоящей статье нарушение симметрии связано с появлением суперпозиции симметричного и антисимметричного состояний как основного состояния в новой фазе. Возникает перераспределение заряда внутри ячейки, но не из-за смещения ионов, а за счет появления несимметричных квантовых состояний. Конечно, это повлечет за собой и сдвиги атомов решетки (хотя бы просто в силу кулоновского взаимодействия), но этот эффект будет вторичным, индуцированным, и здесь он не рассматривался. Некоторые численные расчеты, например, показывают, что смещения атомов Ti в BaTiO_3 очень невелики при первом переходе из кубической фазы в тетрагональную [14].

В изложенном простом варианте теории мы рассматривали два исходных состояния в ячейке как базис

для описания любых изменений волновых функций и плотности заряда. Это предполагает, что внешнее поле E и потенциал от индуцированных в других ячейках зарядов не меняет решения для уравнения Шрёдингера выбранной подсистемы кардинальным образом. Чтобы получить более точные решения для подсистемы в поле E , надо решать задачу на собственные состояния в полном потенциале — исходном кристаллическом плюс поле конденсатора плюс поле от зарядов в других ячейках. Поскольку и внешнее поле, и поле индуцированных зарядов в нормальных условиях много меньше атомных полей, такое уточнение вряд ли изменит описанную здесь качественную картину.

Финансирование работы

Настоящая работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Автор настоящей работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П.И. Арсеев. ФТТ **67**, 2, 314 (2025).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [4] A.P. Levanyuk, B.A. Strukov. Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Elsevier (2005). Pp. 192–201.
- [5] Physics of Ferroelectrics. In: Topics in Applied Physics, v. 105 / Eds K. Rabe, C. Ahn, J.-M. Triscone. Springer, Berlin–Heidelberg (2007).
- [6] R. Resta. Ferroelectrics **136**, 1, 51 (1992).
- [7] R. Resta. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 899 (1994).
- [8] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **47**, 3, 1651 (1993).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, гл. 2. Наука, М. (1982). 621 с.
- [10] A.F. Devonshire. Adv. Phys. **3**, 10, 85 (1954).
- [11] C.B. Sawyer, C.H. Tower. Phys. Rev. **35**, 3, 269 (1930).
- [12] V. Polinger, P. Garcia-Fernandez, I.B. Bersuker. Physica B **457**, 296 (2015).
- [13] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник. УФН **97**, 4, 657 (1969). [G.A. Smolenskii, N.N. Krainik. Sov. Phys. Usp. **12**, 4, 271 (1969).]
- [14] R.A. Evarestov, A.V. Bandura. J. Comput. Chem. **33**, 11, 1123 (2012).

Редактор Е.В. Толстякова