

ТЕОРИЯ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА СМЕЩЕНИЯ

© О.Е.Квятковский

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова
Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 8 июля 1995 г.)

Предложен новый подход к микроскопическому определению спонтанной поляризации, основанный на квантово-механическом описании отклика плотности заряда электронов в рамках теории функционала плотности в комбинации с методом длинных волн. На этом пути получены два результата: 1) при любом выборе примитивной ячейки перенос заряда через поверхность примитивной ячейки при длинноволновых колебаниях решетки имеет второй порядок по волновому вектору q и для оптических колебаний решетки не дает вклада в индуцированное волной атомных смещений изменение поляризации; 2) вызванное длинноволновыми ТО-колебаниями решетки изменение поляризации равно индуцированному волной атомных смещений изменению дипольного момента примитивной ячейки, деленному на ее объем. Это дает простое точное выражение для спонтанной поляризации, рассматриваемой как изменение поляризации, индуцированное искажением решетки, соответствующим замороженной мягкой ТО-моду с $q = 0$.

Спонтанная макроскопическая поляризация P_S является основным параметром порядка в собственных сегнетоэлектриках и по своему смыслу относится к объемным характеристикам сегнетоэлектрической фазы, определяемым ее симметрией ^[1,2]. Корректное определение спонтанной поляризации основано на рассмотрении этой величины как изменения макроскопической поляризации кристалла в нулевом электрическом поле ΔP при переходе из неполярной (параэлектрической) фазы в полярную (сегнетоэлектрическую) ^[3,4]. Это определение согласуется с экспериментальными методами измерения P_S ^[2].

Вплоть до недавнего времени теория спонтанной поляризации ограничивалась феноменологическим описанием P_S в рамках термодинамической теории сегнетоэлектриков ^[1,2] и грубыми оценками P_S в рамках классической теории ионных кристаллов ^[5]. Поскольку P_S определяется перераспределением электронной плотности при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, теория, претендующая на правильное количественное описание P_S , должна включать квантово-механическое описание электронного отклика кристалла. Первый шаг в этом направлении был сделан в работе Ресты ^[4], в которой было получено выражение для P_S в рамках теории функционала плотности ^[6] в формулировке Кона и Шема ^[7]. Используя это выражение как исходное,

Кинг-Смит и Вандербилт [8] вывели простое квантово-механическое выражение для P_S , тесно связанное с введенной ранее в работах Зака [9,10] геометрической фазой Берри для энергетических зон кристалла. Другим способом это выражение было получено в [11]. Достоинством найденного в работах [8] и [11] выражения для P_S является возможность квантово-механических расчетов P_S из первых принципов для реальных сегнетоэлектриков [12,13]. В то же время это выражение для P_S содержит блоховские волновые функции и их производные по волновому вектору для заполненных зонных состояний,¹ что является существенным ограничением при выборе метода расчета P_S . Имеется важный в приложениях к реальным кристаллам метод расчета основного состояния, основанный на функционале плотности с кинетической энергией в форме функционала Томаса-Ферми-Ленца [14,15], упоминаемый часто как метод Гордона-Кима [16]. В этом методе имеют дело непосредственно с распределением электронной плотности в кристалле, рассматриваемой как суперпозиция электронных плотностей составляющих кристалл ионов. В последние годы были предложены обобщения этого метода, учитывающие поляризуемости ионов (в том числе и деформационные поляризуемости) [17-19], что позволяет надеяться на успешное применение этого метода для изучения сегнетоэлектриков типа смещения [17]. Однако для расчета уравнения состояния сегнетоэлектрика этим методом необходимо иметь выражение для P_S , содержащее не волновые функции, а распределение плотности электронов в полярной и неполярной фазах. Такое выражение для P_S известно в классической теории сегнетоэлектриков, основанной на модели точечных ионов. В этой теории P_S отождествляют с изменением дипольного момента примитивной (единичной) ячейки Δd , деленным на объем ячейки v_0 [3,5,20]

$$P_S = \Delta P = \frac{1}{v_0} \Delta d. \quad (1)$$

В модели точечных ионов это выражение является правильным и, как нетрудно убедиться, не зависит от выбора примитивной ячейки. Имеются, однако, сомнения [21] в правильности выражения (1) для систем с непрерывным периодическим распределением плотности электрического заряда, к числу которых относятся и реальные кристаллы. Возражение Мартина [21] основано на известном положении, что дипольный момент примитивной ячейки кристалла зависит от ее выбора. Суть этого возражения заключается в допущении, что изменение дипольного момента примитивной ячейки, вызванное изменением состояния кристалла, также зависит от выбора ячейки. Хотя рассуждения Мартина в работе [21] не являются доказательством неправильности выражения (1) для P_S , они все же выглядят достаточно убедительными для того, чтобы вызвать недоверие к этому выражению [22].

В данной работе приведен вывод выражения (1) для P_S , основанный на использовании метода длинных волн [23] и на квантово-

¹ Здесь и далее речь идет о зонных состояниях некоторой эквивалентной системы невзаимодействующих электронов, находящихся в самосогласованном потенциале Кона-Шема [7].

механическом описании отклика плотности заряда электронов кристалла в рамках теории функционала плотности [6,7]. Показано, что выражение (1) для \mathbf{P}_S справедливо для собственных сегнетоэлектриков типа смещения, зажатых относительно внешней деформации. В разделе 1 изложена общая теория и получены исходные уравнения для \mathbf{P}_S . В разделе 2 с помощью метода длинных волн найдено, что для выполнения равенства (1) необходимо, чтобы изменение заряда примитивной ячейки в волне атомных смещений $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ имело второй порядок по \mathbf{q} при малых \mathbf{q} независимо от выбора примитивной ячейки. В разделе 3 в рамках теории Кона-Шема [7] получены микроскопические выражения для $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ и для изменения дипольного момента примитивной ячейки $\delta \mathbf{d}^{el}$, индуцированного волной атомных смещений, соответствующих длинноволновой поперечной оптической моде. Показано, что одновременно 1) $\delta Q_{el}(\mathbf{q}) = O(q^2)$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$; 2) $\delta \mathbf{d}^{el}$ не зависит от выбора примитивной ячейки и 3) имеет место равенство (1). Получение некоторых промежуточных результатов вынесено в Приложения.

1. Общая теория

Рассмотрим спонтанную поляризацию \mathbf{P}_S собственного сегнетоэлектрика типа смещения для зажатого относительно внешней деформации кристалла.² Следуя [3,4], определим \mathbf{P}_S как изменение объемной части макроскопической поляризации в нулевом электрическом поле $\Delta \mathbf{P}^{bulk}$, вызванное однородной внутренней (оптической) деформацией при переходе из неполярной фазы в полярную,

$$\mathbf{P}_S = \Delta \mathbf{P}^{bulk} \Big|_{\Omega_0 = \text{const}}, \quad (2)$$

где Ω_0 — символ для обозначения примитивной ячейки кристалла.

Изменение макроскопической поляризации $\Delta \mathbf{P}^{bulk}$ можно представить в виде суммы вклада атомных ядер и электронного вклада

$$\Delta \mathbf{P}^{bulk} = \Delta \mathbf{P}^{nucl} + \Delta \mathbf{P}^{el}, \quad (3)$$

где вклад атомных ядер определяется выражением [23,24]

$$\Delta \mathbf{P}^{nucl} \Big|_{\Omega_0 = \text{const}} = \frac{1}{v_0} \Delta \mathbf{d}^{nucl} = \frac{1}{v_0} \sum_{s \in \Omega_0} z^{nucl}(s) \Delta \mathbf{R}(s), \quad (4)$$

v_0 — объем примитивной ячейки Ω_0 , $z^{nucl}(s)$ и $\Delta \mathbf{R}(s)$ — заряд и смещение s -го атомного ядра соответственно (индекс s нумерует атомы в примитивной ячейке). Сумма в правой части равенства (4) является вкладом атомных ядер в изменение дипольного момента примитивной

² Будем говорить о внешней деформации, когда речь идет об изменении формы или объема кристалла, и о внутренней (оптической) деформации, когда речь идет об изменении относительного положения атомов в примитивной ячейке без изменения ее формы или объема.

ячейки и не зависит от выбора ячейки. Далее будет показано, что изменение электронного вклада в дипольный момент примитивной ячейки $\Delta \mathbf{d}^{\text{el}}$ также не зависит от выбора ячейки и имеет место равенство

$$\Delta \mathbf{P}^{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \Delta \mathbf{d}^{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \mathbf{r} \Delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Для доказательства равенства (5) удобно перейти от конечных изменений $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ и т.п. к малым вариациям этих величин $\delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ и т.п., описываемым в рамках теории линейного электронного отклика [14,26], воспользовавшись следующим очевидным выражением для $\Delta \mathbf{P}^{\text{el}}$ [4]

$$\Delta \mathbf{P}^{\text{el}} = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{P}^{\text{el}}(\lambda); \quad (6)$$

и аналогично для $\Delta \mathbf{d}^{\text{el}}$ и ΔQ_{el} . Параметр λ описывает адиабатически медленное изменение гамильтониана кристалла $\hat{H}^{(\lambda)}$ и соответственно основного состояния $|\lambda\rangle$ между начальным ($\lambda = 0$) и конечным ($\lambda = 1$) состояниями системы, обусловленное непрерывным изменением параметров системы (например, параметров кристаллической структуры). Таким образом, для доказательства равенства (1) достаточно показать, что при всех λ

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{P}^{\text{el}}(\lambda) = \frac{1}{v_0} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{d}^{\text{el}}(\lambda) = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho_{\text{el}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Рассмотрим малую вариацию распределения плотности заряда электронов $\delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$, вызванную малыми смещениями атомных ядер из равновесных положений $\eta(s; \mathbf{R})$, где \mathbf{R} — вектор решетки Браве кристалла. Учитывая, что рассматриваемое возмущение сохраняет полное число электронов, находим, что $\delta \rho_{\text{el}}$ удовлетворяет условию

$$\int d\mathbf{r} \delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (8)$$

которое выглядит как условие электронейтральности для распределения полной плотности заряда $\rho(\mathbf{r})$. Условие (8) позволяет ввести поле $\delta \Pi^{\text{el}}(\mathbf{r})$, аналогичное полю плотности поляризации $\Pi(\mathbf{r})$ [1,24,25]. Поле $\delta \Pi^{\text{el}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\text{div} \delta \Pi^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -\delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

и дополнительному условию обращения в нуль за пределами системы

$$\delta \Pi^{\text{el}}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \notin \Omega} = 0, \quad (10)$$

а среднее значение этой величины дает изменение электронного вклада в макроскопическую поляризацию

$$\delta P^{el} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \delta \Pi^{el}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где Ω — область пространства, занятая кристаллом, а V — объем кристалла. Перейдем к компонентам Фурье $\delta \rho_{el}(\mathbf{q})$ и $\delta \Pi^{el}(\mathbf{q})$, определив их следующим образом:

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \delta \rho_{el}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

и аналогично для $\delta \Pi^{el}(\mathbf{q})$. Из уравнения (9) получаем

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{q}) = -i(\mathbf{q} \delta \Pi^{el}(\mathbf{q})). \quad (13)$$

2. Метод длинных волн

Для вывода равенства (7) воспользуемся методом длинных волн. Учитывая равенство $\delta \Pi^{el}(\mathbf{q} = 0) = \delta P^{el}$, находим из уравнения (13), что при малых \mathbf{q}

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{q}) = -i(\mathbf{q} \delta P^{el}) + O(q^2). \quad (14)$$

Второй член в правой части (14) включает высшие члены разложения $\delta \rho_{el}(\mathbf{q})$, имеющие второй (или более высокий) порядок по \mathbf{q} .

Равенство (14) можно рассматривать как определение величины δP^{el} . С другой стороны, используя (12) и переходя от интегрирования по всему объему кристалла к суммированию по решетке Браве и к интегрированию по примитивной ячейке Ω_0 , можно представить $\delta \rho_{el}(\mathbf{q})$ в следующем виде:

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{q}) = \frac{1}{v_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}), \quad (15)$$

где

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \delta \rho_{el}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (16)$$

а N — число примитивных ячеек в кристалле. В равенствах (15), (16) вектор \mathbf{r} изменяется в пределах примитивной ячейки Ω_0 , вследствие чего имеет место следующее разложение $\delta \rho_{el}(\mathbf{q})$ в области малых \mathbf{q} ($qa \ll 1$, a — параметр решетки):

$$\delta \rho_{el}(\mathbf{q}) = \frac{1}{v_0} \delta Q_{el}(\mathbf{q}) - i \frac{1}{v_0} (\mathbf{q} \delta \mathbf{d}^{el}) + O(q^2), \quad (17)$$

где

$$\delta Q_{el}(\mathbf{q}) = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) \quad (18)$$

и

$$\delta \mathbf{d}^{el} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \mathbf{r} \delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}). \quad (19)$$

Для выяснения смысла величин $\delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q})$ и $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ рассмотрим волну атомных смещений $\eta(\mathbf{s}; \mathbf{R}) = \eta(\mathbf{s}; \mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R})$ (\mathbf{R} — вектор решетки Браве). В приближении линейного отклика волна атомных смещений вызывает волну плотности заряда электронов $\delta \rho_{el}^{(q)}(\mathbf{r})$, которая с учетом (16) определяется равенством

$$\delta \rho_{el}^{(q)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}), \quad (20)$$

откуда следует, что индуцированное волной атомных смещений изменение электронного заряда примитивной ячейки вблизи узла \mathbf{R} решетки Браве $\delta z_{el}(\mathbf{R}; \mathbf{q})$ определяется равенством

$$\delta z_{el}(\mathbf{R}; \mathbf{q}) = e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \delta Q_{el}(\mathbf{q}). \quad (21)$$

Как видно из сравнения равенств (14) и (17), выражение для $\delta \mathbf{P}^{el}$ зависит от того, вносит ли перенос заряда электронов через поверхность примитивной ячейки вклад в $\delta \mathbf{P}^{el}$ или нет. Это в свою очередь определяется поведением $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ при малых \mathbf{q} : если электронейтральность ячейки нарушается в первом порядке по \mathbf{q} ($\delta Q_{el}(\mathbf{q}) = O(\mathbf{q})$), то $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ вносит вклад в $\delta \mathbf{P}^{el}$, но если нарушение электронейтральности происходит во втором порядке по \mathbf{q} ($\delta Q_{el}(\mathbf{q}) = O(q^2)$), то $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ не вносит вклада в $\delta \mathbf{P}^{el}$. Мартин в работе [21] утверждает, что перенос заряда через поверхность примитивной ячейки вносит вклад в изменение поляризации $\delta \mathbf{P}^{el}$, и, следовательно, равенство (1) выполняется не при любом выборе примитивной ячейки. Однако в следующем разделе будет показано, что нарушение электронейтральности ячейки происходит лишь во втором порядке по \mathbf{q} , т. е. что независимо от выбора примитивной ячейки при малых \mathbf{q} имеет место равенство

$$\delta Q_{el}(\mathbf{q}) = O(q^2) \quad (\mathbf{q} \rightarrow 0), \quad (22)$$

и, следовательно, при любом выборе примитивной ячейки имеет место равенство (1).

3. Квантовая теория

В этом разделе будет дано доказательство свойства (22), а также будет показано, что изменение дипольного момента примитивной ячейки, вызванное внутренней (оптической) деформацией, не зависит от выбора ячейки. Для доказательства воспользуемся квантово-механическим описанием линейного отклика плотности заряда электронов кристалла [14,26] в рамках теории функционала плотности [6,7].

В рамках теории функционала плотности, которая является формально точным методом описания основного состояния системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале [6], можно сформулировать теорию основного состояния в терминах эквивалентной системы невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном самосогласованном потенциале Кона-Шема $V_{KS}(\mathbf{r})$ [7]. В методе Кона-Шема [7] плотность заряда электронов кристалла в основном состоянии можно представить в следующем виде:

$$\rho_{el}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = -e \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \left| \Psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (23)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, n — зонный индекс, $f_{n\mathbf{k}}$ — число заполнения блоховского состояния $|n\mathbf{k}\rangle$, e — элементарный заряд, $\Psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}$ — блоховская волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}^{(\lambda)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{KS}^{(\lambda)}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

где $V_{KS}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ — периодический потенциал Кона-Шема, параметризованный переменной λ . Введем символическое обозначение

$$\delta V_{KS}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \lambda} V_{KS}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \delta \lambda \quad (25)$$

для обусловленной непрерывным изменением параметров системы малой вариации гамильтониана (24) и аналогичные обозначения для соответствующих малых вариаций волновых функций, плотности заряда электронов и для других величин. Учитывая, что $\Psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}$ можно представить в виде

$$\Psi_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}), \quad (26)$$

где $u_{n\mathbf{k}}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$ — периодические блоховские амплитуды, а также используя выражение (23) для $\rho_{el}(\mathbf{r})$ и определение $\delta \rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q})$ в (16), находим в результате преобразований (см. Приложение 1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho_{el}^{(\lambda)}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) = f e \sum_{\substack{v, c \\ \mathbf{k}}} \left\{ \Psi_{c\mathbf{k}}^{(\lambda)*}(\mathbf{r}) \Psi_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi_{v\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi_{c\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right\rangle - \right. \\ \left. - \Psi_{v\mathbf{k}}^{(\lambda)*}(\mathbf{r}) \Psi_{c\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi_{c\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi_{v\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right\rangle \right\}, \quad (27) \end{aligned}$$

где индексы v и c служат для обозначения заполненных и пустых зон соответственно, f — кратность спинового вырождения зонных уровней энергии и введено обозначение³

$$\langle A|B \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} A^*(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}). \quad (28)$$

³ В данной работе используется нормировка $\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle = (u_{n\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}}) = 1$, с чем связано появление множителя $1/\sqrt{N}$ в правой части равенства (26).

Используя определение $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ в (18) и выражение (27), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} Q_{el}^{(\lambda)}(\mathbf{q}) = \frac{fe}{N} \sum_{\substack{\mathbf{v}, \mathbf{c} \\ \mathbf{k}}} \left\{ A_{\mathbf{c}\mathbf{k}, \mathbf{v}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left\langle \Psi_{\mathbf{v}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right\rangle - \right. \\ \left. - A_{\mathbf{v}\mathbf{k}, \mathbf{c}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left\langle \Psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (29)$$

где

$$A_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} = N \left(\Psi_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \right. \right) = \left(u_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left| u_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} \right. \right) \quad (30)$$

и введено обозначение

$$(A|B) = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} A^*(\mathbf{r})B(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Отметим еще раз, что в равенстве (31) интегрирование ограничено примитивной ячейкой Ω_0 , в то время как в равенстве (28) интегрирование распространяется на весь объем Ω , занимаемый кристаллом.

Учитывая определение $\delta \mathbf{d}^{el}$ в (19) и введенные выше обозначения и равенство (27), находим также, что

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{d}^{el}(\lambda) = -\frac{fe}{N} \sum_{\substack{\mathbf{v}, \mathbf{c} \\ \mathbf{k}}} \left\{ \left(u_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \mathbf{r} \left| u_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right) \left(u_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} u_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right) + \text{с. с.} \right\}. \quad (32)$$

С учетом равенства (29) и сказанного в предыдущем разделе видно, что вопрос о поведении $\delta Q_{el}(\mathbf{q})$ при малых \mathbf{q} сводится к вопросу о поведении межзонных матричных элементов $A_{\mathbf{c}\mathbf{k}, \mathbf{v}\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ при малых \mathbf{q} . Используя (30), получаем в области малых \mathbf{q}

$$A_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} = \delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}} + \mathbf{q} \mathbf{S}_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} + O(q^2), \quad (33)$$

где

$$\mathbf{S}_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} = N \left(\Psi_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right) = i \left(u_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \mathbf{r} - i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left| u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right. \right). \quad (34)$$

В Приложении 2 показано, что в отсутствие магнитного поля для всех \mathbf{k} , кроме точек вырождения спектра и пересечения зон, выполняется равенство

$$\mathbf{S}_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} = i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{(\lambda)} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \mathbf{R} \right) \delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}}, \quad (35)$$

где $\tilde{\varphi}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ — фаза блоховской волны $\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ (см. (П2.4)) и $\delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}}$ — символ Кронекера. Из равенств (33)–(35) следует, что при $m \neq n$ ⁴

$$A_{\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(\lambda)} = O(q^2) \quad (\mathbf{q} \rightarrow 0) \quad (36)$$

⁴ Без доказательства свойства (36), (37) были приведены в работе Адлера [27].

$$\left(u_{mk}^{(\lambda)} | \mathbf{r} | u_{nk}^{(\lambda)}\right) = i \left(u_{mk}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{nk}^{(\lambda)} \right.\right). \quad (37)$$

Используя свойство (36), находим из (29), что при малых q

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} Q_{el}^{(\lambda)}(q) = O(q^2), \quad (38)$$

что с учетом равенства (25) эквивалентно равенству (22).

Учитывая (37), можно преобразовать выражение (32) к виду

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{d}^{el}(\lambda) = i \frac{fe}{N} \sum_{\substack{v,c \\ \mathbf{k}}} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{vk}^{(\lambda)} \left| u_{ck}^{(\lambda)} \right. \right) \left(u_{ck}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} u_{vk}^{(\lambda)} \right. \right) - \text{с. с.} \right\}. \quad (39)$$

Это выражение инвариантно относительно выбора примитивной ячейки и с учетом (7) дает выражение для отклика поляризации $\partial/\partial \lambda \mathbf{P}^{el}$, совпадающее по существу с выражениями из работ [4] и [8].

Вспоминая результаты предыдущих разделов, находим, что равенства (38), (39) завершают доказательство справедливости выражения (1) для \mathbf{P}_S при произвольном выборе примитивной ячейки. Полученные выше результаты, прежде всего выражение (39) для $\delta \mathbf{d}^{el}$, показывают, что существуют определенные ограничения на вид функции $\delta \rho_{el}(\mathbf{r})$, накладываемые квантовой природой электронного отклика, поскольку для произвольной периодической функции $\delta \rho_{el}(\mathbf{r})$, удовлетворяющей условию (8), определяемое равенством (5) изменение дипольного момента примитивной ячейки зависит, вообще говоря, от выбора ячейки. Для иллюстрации рассмотрим решетку из точечных ионов с зарядами $z(s)$. Выбирая определенным образом примитивную ячейку, можно записать ее дипольный момент в виде

$$\mathbf{d} = \sum_s z(s) \mathbf{R}(s), \quad (40)$$

а изменение дипольного момента ячейки при однородной внутренней деформации в виде

$$\delta \mathbf{d} = \sum_s z(s) \delta \mathbf{R}(s) + \sum_s \delta z(s) \mathbf{R}(s). \quad (41)$$

Первый член в правой части (41) описывает независящий от выбора ячейки вклад в $\delta \mathbf{d}$, обусловленный малыми смещениями жестких ионов из равновесных положений. Второй член в правой части (41) имеет ту же структуру, что и выражение (40) и, как и (40), зависит от выбора примитивной ячейки. Этот вклад в $\delta \mathbf{d}$ обусловлен изменением заряда ионов, т. е. переносом малых количеств заряда на конечные расстояния. Перераспределение электронной плотности такого типа часто используют при обсуждении процессов поляризации кристаллических диэлектриков [3]. Однако, как показано выше, общее

квантово-механическое выражение (32), (39) для δd^{el} не содержит вкладов, зависящих от выбора примитивной ячейки, в частности вкладов типа второго члена в правой части (41). Этот пример показывает, что следует быть осторожным при обсуждении вопросов, связанных с перераспределением электронной плотности в диэлектриках.

Автор признателен за обсуждение работы и полезные замечания Ю.А.Фирсову и всем участникам теоретического семинара по физике диэлектриков и полупроводников ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, выражает благодарность А.К.Таганцеву и В.Р.Шагиняну за обсуждение некоторых вопросов, затронутых в работе, а также Р.Ресте за предоставление препринта статьи [22] до ее опубликования.

Данная работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-06132а).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ВЫВОД РАВЕНСТВА (27)

Варьируя обе стороны равенства (23), имеем (опуская значок λ)

$$\delta\rho_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_{nk} f_{nk} \left[\Psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \delta\Psi_{nk}(\mathbf{r}) + \text{c. c.} \right]. \quad (\text{П1.1})$$

Используя тождество (см. (28))

$$\delta\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{mk'} \left\langle \Psi_{mk'} \left| \delta\Psi_{nk} \right. \right\rangle \Psi_{mk'}(\mathbf{r}), \quad (\text{П1.2})$$

получаем из (П1.1)

$$\delta\rho_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_{\substack{nm \\ \mathbf{k}\mathbf{k}'}} \left\{ f_{nk} \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \Psi_{mk'}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi_{mk'} \left| \delta\Psi_{nk} \right. \right\rangle + \text{c. c.} \right\}. \quad (\text{П1.3})$$

Переставляя индексы ($mk' \leftrightarrow nk$) во втором члене в фигурных скобках в (П1.3) и учитывая равенство

$$\left\langle \Psi_{mk'} \left| \delta\Psi_{nk} \right. \right\rangle = - \left\langle \Psi_{nk} \left| \delta\Psi_{mk'} \right. \right\rangle^*, \quad (\text{П1.4})$$

получаем из (П1.3)

$$\delta\rho_{el}(\mathbf{r}) = e \sum_{\substack{nm \\ \mathbf{k}\mathbf{k}'}} \left(f_{mk'} - f_{nk} \right) \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \Psi_{mk'}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi_{mk'} \left| \delta\Psi_{nk} \right. \right\rangle. \quad (\text{П1.5})$$

Учитывая определение $\delta\rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q})$ в (16), а также равенство (26), находим из (П1.5)

$$\delta\rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) = e \sum_{\substack{m, n \\ \mathbf{k}}} \left(f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{n\mathbf{k}} \right) \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left| \delta\Psi_{n\mathbf{k}} \right. \right\rangle. \quad (\text{П1.6})$$

В диэлектрике при нулевой температуре числа заполнения не зависят от волнового вектора и имеются \tilde{n} полностью заполненных зон и отделенные от них диэлектрической щелью конечной ширины пустые зоны. Учитывая это замечание, а также равенство (25) и комментарий к нему, получаем из (П1.6) приведенное в тексте выражение (27) для $\partial/\partial\lambda\rho_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{q})$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РАВЕНСТВА (35)

Начнем с равенства

$$S_{mk, nk} = \left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle - \frac{i}{N} \delta_{mn} \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \mathbf{R}. \quad (\text{П2.1})$$

Для получения (П2.1) заметим, что с учетом обозначений (28) и (31) имеет место равенство

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{mk}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \right), \quad (\text{П2.2})$$

откуда с учетом определения (34) следует равенство (П2.1).

Рассмотрим первый член в правой части (П2.1).

1) Случай $m = n$. Как показано в [24],

$$\left\langle \Psi_{nk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{nk}, \quad (\text{П2.3})$$

$\tilde{\varphi}_{nk}$ — фаза волновой функции Ψ_{nk} , определяемая равенством

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\tilde{\varphi}_{nk}} \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r}), \quad (\text{П2.4})$$

где $\tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r})$ — нормированное вещественное решение уравнения Шредингера с вещественным гамильтонианом (24).

2) Случай $m \neq n$. Покажем, что при $E_{mk} \neq E_{nk}$

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = 0. \quad (\text{П2.5})$$

Для доказательства (П2.5) воспользуемся равенствами

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \hat{H} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = E_{mk} \left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle \quad (\text{П2.6})$$

и

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{H} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = E_{nk} \left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle + \delta_{mn} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_{nk}, \quad (\text{П2.7})$$

где E_{nk} — энергия зонного состояния $|nk\rangle$.

Вычитая из (П2.7) равенство (П2.6), получаем

$$\left(E_{mk} - E_{nk} \right) \left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = \left\langle \Psi_{mk} \left| \hat{H} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{H} \right| \Psi_{nk} \right\rangle + \delta_{mn} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_{nk}. \quad (\text{П2.8})$$

С другой стороны, имеет место равенство [28,29] (см. Приложение 3)

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \hat{H} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{H} \right| \Psi_{nk} \right\rangle = -\delta_{mn} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_{nk}. \quad (\text{П2.9})$$

Сравнивая равенства (П2.8) и (П2.9), находим, что

$$\left(E_{mk} - E_{nk} \right) \left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = 0, \quad (\text{П2.10})$$

откуда при $E_{mk} \neq E_{nk}$ следует равенство (П2.5).

Таким образом, комбинируя равенства (П2.3) и (П2.5), находим, что для всех \mathbf{k} , кроме точек вырождения спектра и пересечения зон, имеет место формула

$$\left\langle \Psi_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Psi_{nk} \right. \right\rangle = i\delta_{mn} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{nk}. \quad (\text{П2.11})$$

Подстановка (П2.11) в правую часть равенства (П2.1) дает приведенное в тексте равенство (35).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РАВЕНСТВА (П2.9)

Рассмотрим оператор скорости [28-30]

$$\hat{\mathbf{V}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \mathbf{r}] = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}, \quad (\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla) \quad (\text{П3.1})$$

и его матричные элементы. С одной стороны, используя равенства [30]

$$\langle m\mathbf{k} | \hat{\mathbf{V}} | n\mathbf{k} \rangle = \delta_{mn} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} + \left(u_{m\mathbf{k}} \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right| u_{n\mathbf{k}} \right) \quad (\text{П3.2})$$

и

$$\hbar \left(m\mathbf{k} \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right| n\mathbf{k} \right) = \delta_{mn} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_{n\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \right) + \left(u_{m\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \right. \right) (E_{n\mathbf{k}} - E_{m\mathbf{k}}), \quad (\text{П3.3})$$

получаем с учетом обозначений (28), (31) выражение

$$\hbar \langle m\mathbf{k} | \hat{\mathbf{V}} | n\mathbf{k} \rangle = \delta_{mn} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_{n\mathbf{k}} + (E_{n\mathbf{k}} - E_{m\mathbf{k}}) \left(u_{m\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \right. \right). \quad (\text{П3.4})$$

С другой стороны, используя (П3.1), имеем

$$\hbar \langle m\mathbf{k} | \hat{\mathbf{V}} | n\mathbf{k} \rangle = i \langle m\mathbf{k} | \hat{H} \hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}} \hat{H} | n\mathbf{k} \rangle, \quad (\text{П3.5})$$

где, согласно [28,29], оператор координаты

$$\hat{r} = i \frac{\partial}{\partial k} + \hat{X}, \quad (\text{ПЗ.6})$$

откуда следует, что

$$\hbar \langle mk | \hat{V} | nk \rangle = - \left\langle mk \left| \hat{H} \frac{\partial}{\partial k} - \frac{\partial}{\partial k} \hat{H} \right| nk \right\rangle + i (E_{mk} - E_{nk}) X_{mn}(k), \quad (\text{ПЗ.7})$$

где матрица $X_{mn}(k)$ при $m \neq n$ определяется равенством [28,29]

$$X_{mn}(k) = \langle mk | \hat{X} | nk \rangle = i \left(u_{mk} \left| \frac{\partial}{\partial k} u_{nk} \right. \right). \quad (\text{ПЗ.8})$$

Подставляя (ПЗ.8) в (ПЗ.7) и сравнивая полученное выражение с равенством (ПЗ.4), получаем в результате равенство (ПЗ.9).

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М. (1992). 664 с.
- [2] Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Oxford (1977).
- [3] Tagantsev A.K. Phase Trans. **35**, 119 (1987).
- [4] Resta R. Ferroelectrics **136**, 51 (1992).
- [5] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. (1973). 328 с.
- [6] Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. **136**, 3, 864 (1964).
- [7] Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev. **140**, 4, 1133 (1965).
- [8] King-Smith R.D., Vanderbilt D. Phys. Rev. **B47**, 3, 1651 (1993).
- [9] Zak J. Phys. Rev. Lett. **62**, 23, 2747 (1989).
- [10] Zak J. Europhys. Lett. **9**, 7, 615 (1989).
- [11] Resta R. Europhys. Lett. **22**, 2, 133 (1993).
- [12] Resta R., Posternak M., Baldereschi A. Phys. Rev. Lett. **70**, 7, 1010 (1993).
- [13] Zhong W., King-Smith R.D., Vanderbilt D. Phys. Rev. Lett. **72**, 22, 3618 (1994).
- [14] Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. УФН **154**, 1, 3 (1988).
- [15] Spruch L. Rev. Mod. Phys. **63**, 1, 151 (1991).
- [16] Gordon R.G., Kim Y.S. J. Chem. Phys. **56**, 6, 3122 (1972).
- [17] Edwardson P.J. Phys. Rev. Lett. **63**, 1, 55 (1989).
- [18] Ivanov O.V., Maksimov E.G. Solid State Commun. **81**, 1, 69 (1992).
- [19] Ivanov O.V., Maksimov E.G. Phys. Rev. Lett. **69**, 1, 108 (1992).
- [20] Bennett B.I., Maradudin A.A. Phys. Rev. **B5**, 10, 4146 (1972).
- [21] Martin R.M. Phys. Rev. **B9**, 4, 1998 (1974).
- [22] Resta R. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 899 (1994).
- [23] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М. (1958). 488 с.
- [24] Квятковский О.Е. ФТТ, **38**, 1, 101 (1996).
- [25] Ortiz G., Martin R.M. Phys. Rev. **B49**, 20, 14202 (1994).
- [26] Квятковский О.Е. Динамическая теория и физические свойства кристаллов / Под ред. А.Н.Лазарева. СПб. (1992). С. 5.
- [27] Adler S.L. Phys. Rev. **126**, 2, 413 (1962).
- [28] Blount E.I. Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press N.Y. (1962). V. 13. P. 305.
- [29] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. М. (1978). Ч. 2. 448 с.
- [30] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М. (1972). 584 с.