

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Расчеты физических свойств ионных кристаллов из первых принципов

Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова

*Представлен обзор первопринципных расчетов физических свойств ионных кристаллов. Описываются два существенно различных микроскопических подхода к этой задаче в рамках метода функционала электронной плотности. В одном из них используется стандартное зонное описание электронного спектра и волновых функций, основанное на решении уравнений Кона–Шэма. Во втором подходе полная электронная плотность кристалла представляется как суперпозиция плотностей отдельных ионов. Обсуждается проблема определения электрической поляризации кристалла в обоих подходах. Показано, что трудности в ее определении в рамках метода Кона–Шэма обусловлены именно использованием блоховского описания электронной волновой функции, а не физикой самого явления. Подробно изложен метод поляризуемого и деформируемого иона и описано его применение для расчета многих свойств ионных кристаллов, включая динамику решетки и структурную стабильность различных кристаллических фаз.*

PACS numbers: 61.50.Ah, 63.20.Dj, 71.15.Mb

### Содержание

1. Введение (1145).
2. Метод функционала плотности (1146).
3. Метод поляризуемого и деформируемого иона (1150).
4. Вычисление диэлектрической проницаемости, динамики кристаллической решетки и структурной стабильности ионных кристаллов (1156).
5. Использование модели поляризуемых ионов для расчета структурных фазовых переходов (1163).
6. Заключение (1168).

Список литературы (1169).

### 1. Введение

Начнем с определений. Первопринципными называются расчеты физических свойств кристаллов, в которых не используются никакие подгоночные параметры и феноменологические модели. Единственной информацией при таких расчетах является знание номера атомов в периодической таблице элементов Менделеева, т.е. знание числа электронов у данного атома и его атомного

веса. Расчет основывается на использовании законов квантовой механики и статистической физики. Интересно отметить, что ионные кристаллы, а именно щелочно-галоидные соединения явились первым объектом подобных расчетов еще в начале 1930-х годов [1]. В этих расчетах была использована приближенная квантовомеханическая теория системы многих тел, предложенная Томасом [2] и Ферми [3]. В работе Йенсена и Ленца [1] с достаточно хорошей точностью были вычислены равновесные объемы, упругие модули и модули всестороннего сжатия ряда щелочно-галоидных кристаллов.

Однако теория Томаса–Ферми, формально точная при сверхвысоких сжатиях, с невысокой точностью описывает свойства кристаллов в области нормальных давлений [4]. Для ее улучшения необходимо, как минимум, учитывать зависимость энергии системы не только от электронной плотности, но и от ее градиентов [5]. Изложение обобщенной теории Томаса–Ферми представлено в обзоре [6].

После работы Йенсена и Ленца [1] до недавнего времени какие-либо попытки более детальных первопринципных расчетов ионных кристаллов отсутствовали, и долгое время в теории этих кристаллов использовались феноменологические модели [7–10]. Все эти модели были основаны на представлении ионного кристалла как системы, состоящей из индивидуальных ионов, электронные плотности которых (или их волновые функции) могут перекрываться. Эти ионы взаимодействуют друг с другом посредством дальнодействующего кулоновского притяжения и короткодействующего отталкивания из-за перекрытия их электронных оболочек. Ионы под действием внешнего возмущения могут поляризоваться и приобретать дипольный момент.

Е.Г. Максимов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация  
Тел. (095) 135-75-11. Факс (095) 135-85-33

E-mail: maksimov@lpi.ru

В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. Институт физики им. Л.В. Киренского  
СО РАН,  
660036 Красноярск, Академгородок, Российская Федерация  
Тел. (3912) 43-29-06. Факс (3912) 43-89-23  
E-mail: zvi@iph.krasn.ru

Статья поступила 8 января 2004 г.

Таким возмущением может быть либо внешнее электрическое поле, либо смещение ионов в кристалле, например, в колебании оптически активной фононной моды. Величина соответствующего дипольного момента определяется также деформацией иона за счет короткодействующих взаимодействий с ближайшим окружением. Полная электронная поляризация кристалла определяется при этом как сумма дипольных моментов отдельных ионов. В рамках этих феноменологических моделей были разработаны методы вычисления многих физических свойств кристаллов, в том числе и спектра частот колебаний кристаллической решетки.

Следует отметить, что, начиная с классических работ Лёвдина [11] и Толпиго [12], предпринимались попытки обосновать феноменологические модели ионных кристаллов, учитывающие поляризуемость и деформируемость ионов. Этот подход был основан на квантовомеханическом рассмотрении ионных кристаллов, в котором учитывалось перекрытие волновых функций индивидуальных ионов. Полная энергия кристалла при этом определялась кулоновским взаимодействием ионов и различными интегралами перекрытия волновых функций. Подобные попытки вычисления физических свойств ионных кристаллов предпринимались неоднократно [13, 14]. К сожалению, реальные расчеты выполнены лишь для простейших ионных кристаллов типа LiH. Для более сложных соединений в этом подходе возникают практически непреодолимые трудности, связанные с вычислением огромного числа интегралов перекрытия и самих волновых функций ионов.

Что касается динамики решетки ионных кристаллов, то уже почти тридцать лет существует формально точная ее формулировка [15], использующая выражение электронного вклада в динамическую матрицу через матрицу диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}')$  в пространстве векторов обратной решетки  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ . Можно показать (см. обзор [16]), что формально выражение для динамической матрицы при этом сводится к такому же виду, что и в классических феноменологических моделях колебаний кристаллической решетки. К сожалению, реально вычислить частоты колебаний, диэлектрическую проницаемость и эффективные динамические заряды оказывается очень сложно.

Фактически первопринципные расчеты физических свойств кристаллов, в том числе и ионных, начались с развития теории функционала плотности, сформулированной в работах В. Конна, П. Хоэнберга и Л. Шэма [17, 18]. Основные идеи этого подхода изложены в Нобелевской лекции В. Конна [19].

## 2. Метод функционала плотности

В 1964 году Хоэнберг и Кон [17] сформулировали основы метода функционала плотности. Они показали, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц есть однозначный функционал распределения плотности этих частиц  $\rho(\mathbf{r})$  и, следовательно,  $\rho(\mathbf{r})$  неявно определяет все свойства основного состояния системы взаимодействующих частиц. Истинное распределение плотности дается минимумом функционала энергии

$$\frac{\delta E_{\text{el}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (2.1)$$

Запишем полную энергию электронов  $E_{\text{el}}\{\rho(\mathbf{r})\}$  в кристалле в виде

$$E_{\text{el}}\{\rho(\mathbf{r})\} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_k\{\rho(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}. \quad (2.2)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию электронов. Второе слагаемое — это энергия взаимодействия с внешним полем, которое в случае кристалла имеет вид

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|}, \quad (2.3)$$

где  $Z_n$  — заряд ядра. Третье слагаемое — классическое межэлектронное взаимодействие и, наконец, четвертое слагаемое — это энергия обменно-корреляционного взаимодействия электронов.

Естественно, что точные выражения для функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергий нам неизвестны. Если мы, однако, предположим, что величины  $\epsilon_k\{\rho(\mathbf{r})\}$  и  $\epsilon_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}$  являются локальными функционалами плотности (т.е. зависят лишь от плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в данной точке пространства) и определяются видом зависимости от плотности для однородного электронного газа, то немедленно получим [4, 6, 19]

$$\begin{aligned} \epsilon_k\{\rho(\mathbf{r})\} &= \alpha \rho^{2/3}(\mathbf{r}), \\ \epsilon_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} &= \beta \rho^{1/3}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.4)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — хорошо известные численные константы. Теперь, подставив (2.2)–(2.4) в (2.1) и варьируя энергию по плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , мы получим формулы теории Томаса–Ферми. Однако, как уже отмечалось, эта теория не очень хорошо описывает свойства кристаллов при нормальных давлениях, и связано это с тем, что локальное приближение (2.4) применимо для систем со слабо изменяющейся в пространстве электронной плотностью, что мало соответствует случаю кристалла. Наиболее серьезные трудности с локальным приближением, как было показано в работе [18], возникают именно для кинетической энергии. В этой работе Конна и Шэма была предложена процедура устранения указанной трудности. Было предложено [18] искать решение уравнения (2.1) для плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в виде плотности некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.5)$$

При этом для волновых функций  $\psi_i(\mathbf{r})$  можно записать уравнение типа Шрёдингера [18]

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.6)$$

Здесь  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  — эффективный потенциал, который имеет вид

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

а обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}$  равен

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.8)$$

где  $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$  — обменно-корреляционная энергия, включающая вклады как от потенциальной энергии, так и от кинетической энергии (см. уравнение (2.2)).

В литературе уравнение (2.6) обычно называется уравнением Конна–Шэма [18]. Если теперь использовать для обменно-корреляционной энергии локальное приближение

$$\varepsilon_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} = f[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.9)$$

где функция  $f[\rho(\mathbf{r})]$  определяется свойствами однородного взаимодействующего электронного газа, то задача вычисления плотности электронов в кристалле и его энергии в основном состоянии полностью определяется написанной выше системой уравнений. Существуют многочисленные попытки улучшения локального приближения для обменно-корреляционной энергии, например, с помощью градиентных поправок. Здесь мы, однако, не будем останавливаться на обсуждении этой проблемы и отсылаем читателя к недавнему обзору [20], где эти вопросы детально рассмотрены. Следует отметить, что уже в рамках локального приближения многие физические свойства кристаллов, включая и кристаллы с ионной связью, описываются с очень хорошей точностью.

Начиная с 1970-х годов был проведен ряд расчетов свойств ионных кристаллов [21–23], в том числе и окислов со структурой перовскита, методом функционала плотности. В результате этих расчетов было, в частности, показано, что энергия искаженной сегнетоэлектрической фазы в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  ниже энергии кубической фазы, а в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  более энергетически выгодной оказывается фаза с так называемым антиферродисторсионным искажением. К сожалению, из этих расчетов трудно увидеть физическую причину той или иной неустойчивости кубической фазы. В то же время в рамках феноменологических теорий ионных кристаллов природа, например, сегнетоэлектрической неустойчивости хорошо установлена и заключается в большом отрицательном по знаку вкладе в энергию полярно активных фононных мод дальнодействующих диполь–дипольных взаимодействий между ионами (см. подробнее обзор [16]). В описанном выше методе функционала плотности отсутствует понятие ионов и диполей на них, имеется лишь периодическое распределение электронной плотности, которое определяется как сумма (2.5) по блоховским волновым функциям. Более того, в данном подходе возникают серьезные трудности в описании явления электрической поляризации ионного кристалла [24], которые привели в конечном итоге к выводу [25], что вообще все классические теории ионных кристаллов неверны. Утверждается [25], что в кристалле не существует никаких хорошо определенных ионов (и, следовательно, понятие о поляризации кристалла как сумме дипольных моментов на индивидуальных ионах не имеет физического смысла) и что поляризация кристалла определяется протеканием по нему токов, а не перераспределением электронного заряда.

1\*

Как хорошо известно [26], макроскопическая поляризация  $\mathbf{P}$  для тела конечных размеров является средним от поля плотности поляризации  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ :

$$\mathbf{P} = \int d\mathbf{r} \mathbf{p}(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Поле  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению [26]

$$\operatorname{div} \mathbf{p}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  — полная плотность заряда. Поляризация  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$  существует, естественно, только внутри тела. Используя уравнения (2.10) и (2.11) и интегрируя (2.10) по частям, получаем

$$\mathbf{P} = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_S (\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S}) \mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Можно выбрать площадь интегрирования  $S$  в (2.12) вне тела, тогда второе слагаемое в (2.12) будет равно нулю. Таким образом, макроскопическая поляризация конечного образца однозначно определяется его дипольным моментом, т.е. первым слагаемым в (2.12).

Дипольный момент электронейтральной системы с периодическим распределением плотности заряда зависит от того, как вырезан образец, от состояния его поверхности и т.п., поэтому непосредственное обобщение (2.12) на бесконечный кристалл оказывается невозможным [27]. Более того, абсолютное значение поляризации невозможно не только определить теоретически, но и измерить экспериментально [28, 29]. Все, что можно сделать, — это измерить изменение поляризации при изменении каких-либо внешних воздействий, таких как внешнее электрическое поле, или при изменении внутреннего состояния кристалла в результате, например, сегнетоэлектрического фазового перехода из неполярной фазы. Эти изменения определяются объемными свойствами кристалла, и связанную с ними часть поляризации можно определить теоретически и для бесконечного образца. С этой целью нужно рассматривать не полную поляризацию  $\mathbf{P}$ , а ее изменение  $\Delta\mathbf{P}$ . Удобно определить изменение поляризации в виде суммы двух вкладов — от смещения атомных ядер и электронного:

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{\text{nucl}} + \Delta\mathbf{P}_{\text{el}}. \quad (2.13)$$

В случае сегнетоэлектрического перехода вклад от атомных ядер определяется как [9]

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{nucl}} = \frac{1}{v_0} \Delta\mathbf{d}_{\text{nucl}} = \frac{1}{v_0} \sum_s Z^{\text{nucl}}(s) \Delta\mathbf{R}(s). \quad (2.14)$$

Здесь  $v_0$  — объем элементарной ячейки, а  $Z^{\text{nucl}}(s)$  и  $\Delta\mathbf{R}(s)$  — соответственно заряд и смещение  $s$ -го ядра. Суммирование в (2.14) проводится по одной элементарной ячейке. Электронный вклад в поляризацию определяется выражением [30, 31]

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

и  $\delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{div} \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r}) = -\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

где  $\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$  — изменение электронной плотности, связанное со смещением ядер. Теперь, используя процедуру интегрирования уравнения (2.15) по частям, можно показать [27], что электронный вклад в поляризацию кристалла имеет вид

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} \mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{v_0} \int_S \mathbf{r} (\mathbf{n} \cdot \delta\mathbf{p}_{\text{el}}) dS. \quad (2.17)$$

Первое слагаемое в (2.17) вместе с вкладом от смещения ядер (2.14) дает дипольный момент элементарной ячейки. Существует, однако, дополнительное слагаемое в (2.17), которое, по существу, описывает перенос заряда из одной ячейки в другую. В случае точечных поляризуемых ионов это слагаемое равно нулю [28, 29], и поляризация кристалла определяется как сумма дипольных моментов элементарных ячеек. Следует отметить, что в этом случае поляризация не зависит от выбора элементарной ячейки. В случае же непрерывного распределения электронного заряда, как это имеет место в кристалле, мы просто не знаем, что нужно делать со вторым слагаемым в (2.17), особенно если вычисляется однородная поляризация кристалла как целого. В достаточно давней работе Беннетта и Марадудина [32] был вычислен электронный вклад в изменение поляризации кристаллов со структурой цинковой обманки за счет сдвигов подрешеток на величину  $d$ . Эти авторы использовали при вычислениях только первое слагаемое из формулы (2.17):

$$\delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1}{d} \int_{v_0} \mathbf{d} \cdot \mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Здесь  $\mathbf{d}$  — единичный вектор, характеризующий направление сдвига подрешеток. Распределение электронной плотности в искаженном  $\rho(\mathbf{r})$  и неискаженном  $\rho_0(\mathbf{r})$  кристалле было вычислено методом функционала плотности в псевдопотенциальном подходе. Полученные в [32] результаты оказались в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Однако использованный в [32] подход неоднократно [24, 25, 27] подвергался довольно жесткой критике, а хорошее совпадение расчета и эксперимента было сочтено чисто случайным.

Мы уже отмечали выше, что прямое обобщение выражения (2.12) для поляризации тел конечных размеров на случай бесконечного кристалла, определенного с помощью периодических граничных условий, невозможно. Суть трудности заключается в следующем. Запишем среднее значение оператора координаты  $x$ , где

$$x = \sum_{i=1}^N x_i, \quad (2.19)$$

как

$$\langle \psi_0 | x | \psi_0 \rangle = \int x \rho(x) dx. \quad (2.20)$$

В случае наложения периодических граничных условий

$$\psi_0(x+L) = \psi_0(x) \quad (2.21)$$

оператор  $x$  не коммутирует с оператором сдвига на величину  $L$ , и поэтому среднее значение в формуле (2.20)

не может быть определено [33]. В начале 1990-х годов был предложен иной подход к определению поляризации периодического кристалла [34, 35], основанный на следующем определении поляризации:

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t). \quad (2.22)$$

В справедливости соотношения (2.22) легко убедиться, используя (2.11) и уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.23)$$

Записывая (2.22) через фурье-компоненты  $\mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)$ , получаем

$$\mathbf{P}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega) = -i \frac{\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \quad (2.24)$$

В адиабатическом приближении  $\omega \rightarrow 0$  выражение для статической и однородной поляризации принимает вид

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[ \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \operatorname{Im} \frac{\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \right]. \quad (2.25)$$

Оператор тока, в отличие от оператора координаты, является хорошо определенной величиной, и его среднее значение по квантовомеханическому состоянию системы, в том числе и для кристалла с периодическими граничными условиями, может быть легко вычислено. С этой целью перепишем уравнение Кона–Шэма (2.6) для периодического кристалла в виде

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{kn}(\mathbf{r}) = \epsilon_{kn} \psi_{kn}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

где  $\psi_{kn}(\mathbf{r})$  — блоховские волновые функции

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{kn}(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

$u_{kn}(\mathbf{r})$  — периодическая по  $\mathbf{r}$  блоховская амплитуда,  $n$  — зонный индекс. Рассмотрим теперь изменение в электронной поляризации кристалла при адиабатическом изменении самосогласованного потенциала Кона–Шэма. Мы можем параметризовать изменение потенциала переменной  $\lambda$ , причем значению  $\lambda = 0$  отвечает начальное состояние системы, а значению  $\lambda = 1$  — конечное состояние. Полное изменение поляризации при этом процессе может быть записано в виде

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{el}} = \int_0^1 \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (2.28)$$

Изменение тока, протекающего в системе при малом изменении переменной  $\lambda$ , может быть записано по теории возмущений

$$\frac{\partial j_x}{\partial \lambda} = \frac{2e}{v} \sum_{\mathbf{k}} \sum_n \left\langle \psi_{kn}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | j_x | \frac{\partial \psi_{kn}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \right\rangle. \quad (2.29)$$

Здесь  $v$  — объем кристалла; суммирование ведется по заполненным зонам и  $j_x$  —  $x$ -я компонента оператора тока:

$$j_x = -\frac{i\hbar}{m} \nabla_x. \quad (2.30)$$

Изменение волновой функции  $\delta\psi_{kn}^{(\lambda)}(\mathbf{r})/\delta\lambda$  имеет вид

$$\frac{\partial\psi_{kn}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\lambda} = \sum_{m \neq n} \psi_{km} \left\langle \psi_{km} \left| \frac{\partial V_{\text{eff}}/\partial\lambda}{\epsilon_{kn} - \epsilon_{km}} \right| \psi_{kn} \right\rangle. \quad (2.31)$$

Интегрирование под знаком усреднения  $\langle \rangle$  в (2.29) и (2.31) проводится по всему кристаллу. Подставляя (2.31) в (2.29) и используя выражение (2.25), можно показать [35], что в адиабатическом пределе изменение поляризации  $\delta P_x/\delta\lambda$  имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_x}{\partial\lambda} &= \\ &= \frac{2e}{v} \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^M \sum_{m=M+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{kn}^{(\lambda)} | j_x | \psi_{km}^{(\lambda)} \rangle \langle \psi_{km}^{(\lambda)} | \partial V_{\text{eff}}^{(\lambda)} / \partial \lambda | \psi_{kn}^{(\lambda)} \rangle}{(\epsilon_{kn}^{(\lambda)} - \epsilon_{km}^{(\lambda)})^2}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Выражение (2.32) можно переписать в виде, когда суммирование проводится только по заполненным зонам, по аналогии с тем, как это было сделано в работе Таулесса и др. [36] для квантового эффекта Холла, учитывая, что

$$\langle \psi_{kn}^{(\lambda)} | j_x | \psi_{km}^{(\lambda)} \rangle = \left\langle u_{kn}^{(\lambda)} \left| \left[ \sum \frac{\partial}{\partial k_x}, H_{k\lambda} \right] \right| u_{km}^{(\lambda)} \right\rangle \quad (2.33)$$

и

$$\left\langle \psi_{km}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial V_{\text{eff}}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \right| \psi_{kn}^{(\lambda)} \right\rangle = \left\langle u_{kn}^{(\lambda)} \left| \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda}, H_{k\lambda} \right] \right| u_{km}^{(\lambda)} \right\rangle. \quad (2.34)$$

Здесь  $H_{k\lambda}$  — гамильтониан вида

$$H_{k\lambda} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V_{\text{eff}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Подставляя теперь соотношения (2.33)–(2.35) в (2.32), получим выражение для изменения поляризации  $\Delta P_x$ :

$$\begin{aligned} \Delta P_x &= \frac{2e}{(2\pi)^3} \operatorname{Im} \sum_{n=1}^M \int d^3k \int_0^1 d\lambda \left[ \left\langle \frac{\partial u_{kn}^{(\lambda)}}{\partial k_x} \left| \frac{\partial u_{kn}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \right| \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \frac{\partial u_{kn}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \left| \frac{\partial u_{kn}^{(\lambda)}}{\partial k_x} \right| \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (2.36)$$

где интеграл по импульсу берется в пределах первой зоны Бриллюэна. Интегрируя по частям, получим

$$\begin{aligned} \Delta P_x &= \frac{2e}{(2\pi)^3} \operatorname{Im} \sum_{n=1}^M \int d^3k \left[ \left\langle u_{kn}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial k_x} \right| u_{kn}^{(\lambda)} \right\rangle \Big|_0^1 - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial k_x} \left\langle u_{kn}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| u_{kn}^{(\lambda)} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Поскольку функция  $u_{kn}^{(\lambda)}$  может быть выбрана периодической по  $\mathbf{k}$ , то второе слагаемое в (2.37) равно нулю, и мы приходим к хорошо известной [24, 25, 35] двухточечной функции для  $\Delta P_x$ :

$$\Delta P_x = P_x^{(\lambda)} - P_x^0, \quad (2.38)$$

где

$$P_x^{(\lambda)} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \operatorname{Im} \sum_{n=1}^M \int d^3k \left\langle u_{kn}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial k_x} \right| u_{kn}^{(\lambda)} \right\rangle. \quad (2.39)$$

Интеграл в правой части выражения (2.39) тесно связан с так называемой фазой Берри [37] для  $n$ -й зоны.

Мы не будем дальше обсуждать связь между фазой Берри и электронной поляризацией и технику вычисления поляризации кристаллов с использованием данного подхода. Эти вопросы детально рассмотрены в недавнем обзоре [25]. Казалось бы, полученные выше выражения для электронной поляризации (2.38) и (2.39) полностью подтверждают справедливость высказанных, в частности, в обзорах [24, 25] утверждений о том, что поляризация кристалла определяется фазой волновых функций, а не перераспределением электронной плотности. Если рассматривать блоховские амплитуды как действительные функции, то поляризация, в соответствии с (2.39), будет равна нулю. Электронная плотность же, по общему мнению, определяется модулем волновой функции и не зависит от ее фазы. В действительности ситуация не так проста. Периодическая плотность в кристалле также имеет на самом деле некоторую фазу, зависящую от граничных условий. Обсудим подробно эту проблему, используя результаты работ Квятковского [30, 31, 38]. Возвратимся к формуле (2.17) и рассмотрим ее вывод в более последовательном подходе, основанном на методе длинных волн [9], хотя ранее эта формула была выведена непосредственно для однородной поляризации кристалла. Ясно, что перераспределение электронной плотности  $\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$  при малом изменении параметров гамильтониана Кона–Шэма удовлетворяет условию электронейтральности:

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.40)$$

Вводя изменение поля поляризации  $\delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r})$ , в соответствии с (2.16), можно определить фурье-компоненты  $\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q})$  и  $\delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{q})$  как

$$\begin{aligned} \delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{v} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{qr}) \delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}), \\ \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{v} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{qr}) \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Из уравнения (2.16) получаем

$$\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q}) = -i[\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{q}) + O(q^2)]. \quad (2.42)$$

Теперь в уравнениях (2.41) мы можем перейти от интегрирования по всему объему кристалла к суммированию по решетке Браве и к интегрированию по объему элементарной ячейки и представить  $\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q})$  в виде

$$\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{qr}) \delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}), \quad (2.43)$$

где

$$\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) \delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.44)$$

$N$  — число элементарных ячеек. В равенствах (2.43) и (2.44)  $\mathbf{r}$  изменяется в пределах одной элементарной ячейки, поэтому имеет место следующее разложение  $\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q})$  при малых  $\mathbf{q}$ :

$$\delta\rho_{\text{el}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{v_0} \delta Q_{\text{el}}(\mathbf{q}) - i \frac{1}{v_0} (\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{d}_{\text{el}}) + O(q^2), \quad (2.45)$$

где

$$\delta Q_{\text{el}}(\mathbf{q}) = \int_{v_0} \delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

и  $\delta \mathbf{d}_{\text{el}}$  есть дипольный момент ячейки, равный

$$\delta \mathbf{d}_{\text{el}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \int_{v_0} \mathbf{r} \delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{q}) d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

Фактически мы получили выражение (2.17). Остается доказать, используя уравнение Кона–Шэма, что  $\delta Q_{\text{el}}(\mathbf{q})$  стремится к нулю как  $\mathbf{q}^2$  при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . В этом случае изменение электронной поляризации  $\delta \mathbf{p}_{\text{el}}(\mathbf{q})$  при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  будет определяться, в соответствии с формулами (2.42) и (2.47), выражением

$$\delta \mathbf{p}_{\text{el}} = \delta \mathbf{d}_{\text{el}} = \int_{v_0} \mathbf{r} \delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.48)$$

Использование метода длинных волн позволяет избавиться от рассмотрения плохо определенного оператора координаты  $\mathbf{r}$  во всем пространстве кристалла, поскольку интегрирование теперь ведется по элементарной ячейке. По аналогии с вышеприведенными вычислениями для изменения тока при адиабатическом изменении самосогласованного потенциала (уравнения (2.29)–(2.31)) мы можем написать

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} Q_{\text{el}}^{\lambda}(\mathbf{q}) &= \frac{2e}{v} \sum_{n,m,\mathbf{k}} \left( A_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} \left\langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \psi_{m\mathbf{k}}^{\lambda} \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - A_{n\mathbf{k}, m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} \left\langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \psi_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (2.49)$$

где

$$A_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} = (\psi_{m\mathbf{k}}^{\lambda} | \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda}) = (u_{m\mathbf{k}}^{\lambda} | \exp(i\mathbf{qr}) | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda}) \quad (2.50)$$

и введены обозначения

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{v} \int d\mathbf{r} A^*(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

$$(A | B) = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} A^*(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Интегрирование в (2.51) ведется по всему объему кристалла, а в (2.52) по объему элементарной ячейки. В области малых  $\mathbf{q}$  можно записать величину  $A_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda}$  в виде

$$A_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\lambda} = \delta_{mn} + \mathbf{q} S_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}}^{\lambda} + O(q^2). \quad (2.53)$$

Можно также показать [31], что

$$S_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}}^{\lambda} = \delta_{mn}. \quad (2.54)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} Q_{\text{el}}^{\lambda}(\mathbf{q}) \approx O(q^2) \quad (2.55)$$

и изменение электронной поляризации  $\delta \mathbf{p}_{\text{el}}^{\lambda}/\partial \lambda$  определяется изменением дипольного момента  $\delta \mathbf{d}_{\text{el}}(\lambda)/\partial \lambda$ . В свою очередь, эта величина, в соответствии с уравне-

нием (2.48), равна

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{d}_{\text{el}}(\lambda) = \int \mathbf{r} \frac{\partial [\delta \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}, \lambda)]}{\partial \lambda} d\mathbf{r}. \quad (2.56)$$

Выражение (2.56), используя волновые функции уравнения Кона–Шэма и их изменение с параметром  $\lambda$ , можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{d}_{\text{el}}(\lambda) = -\frac{2e}{v_0} \sum_{n,m,\mathbf{k}} \left\{ (u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} | \mathbf{r} | u_{m\mathbf{k}}^{\lambda}) \left( u_{m\mathbf{k}}^{\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right) + \text{c.c.} \right\}. \quad (2.57)$$

Учитывая, что

$$(u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} | \mathbf{r} | u_{m\mathbf{k}}^{\lambda}) = i \left( u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right| u_{m\mathbf{k}}^{\lambda} \right), \quad (2.58)$$

выражение для изменения электронной поляризации можно записать как

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} \delta \mathbf{p}_{\text{el}}^{\lambda} &= \frac{2e}{v_0} \text{Im} \sum_{n,m,\mathbf{k}} \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right| \frac{\partial}{\partial \lambda} u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}^{\lambda} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Таким образом, мы получили то же выражение, которое было получено в работах Реста [24, 25, 34] и Кинг-Смита и Вандербильта [35]. Это означает, в частности, что определение природы электрической поляризации, данное в классических учебниках по физике твердого тела, вполне разумно и, что хорошее согласие расчета и эксперимента, полученное в работе Беннетта и Марадудина для кристаллов со структурой цинковой обманки [32] вряд ли стоит считать случайным. Использование фазы Берри для описания процессов поляризации в кристаллах — это использование иного математического языка, но не переход к новой физике. К сожалению, после резкой критики работы [32] исследователи, занимающиеся первопринципальными расчетами свойств кристаллов, больше не предпринимали попыток повторения подобных расчетов для кристаллов с другими структурами, а это явно не лишено интереса. Хотя необходимо сразу же подчеркнуть, как это было сделано в работах [31, 38], что формула (2.48) для изменения электронной поляризации заведомо несправедлива для произвольного периодического распределения плотности. Однако квантовомеханическое вычисление изменения электронной плотности при неизменном выборе ячейки позволяет правильно описать изменение поляризации.

### 3. Метод поляризуемого и деформируемого иона

В предыдущем разделе обзора мы изложили метод расчета электронной поляризации для диэлектрических кристаллов любого типа. Этот метод основан на решении уравнения Кона–Шэма для получения периодических волновых функций и их изменений, возникающих при изменении параметров системы или при приложении к этой системе внешних воздействий. В этом разделе мы изложим принципиально другой, но также первопринципный подход к расчету равновесных свойств, электри-

ческой поляризации и динамики решетки ионных кристаллов. Этот подход основан на представлении полной электронной плотности кристалла не как плотности некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся в самосогласованном периодическом потенциале, а как суммы плотностей индивидуальных перекрывающихся ионов:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.1)$$

Именно этот подход был использован в уже упоминавшейся работе Йенсена и Ленца [1]. Метод функционала плотности с использованием выражения (3.1) для электронной плотности был применен для расчета свойств ионных кристаллов в работе Кима и Гордона [39]. Электронная плотность  $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  индивидуального иона в этой работе вычислялась методом Хартри–Фока. Предполагалось также, что при образовании кристалла плотность иона не изменяется, что соответствует модели "жесткого" иона. Полная энергия кристалла при этом может быть записана в виде

$$E^{\text{cr}} = E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} + E^N. \quad (3.2)$$

Здесь  $E^N$  — энергия взаимодействия ядер,

$$E^N = \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{Z_i^N Z_{i'}^N}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|}, \quad (3.3)$$

а  $Z_i^N$  — заряд ядра.

Величина  $E\{\rho(\mathbf{r})\}$  представляет собой функционал электронной плотности и имеет вид

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} F\{\rho(\mathbf{r})\}, \quad (3.4)$$

где  $F\{\rho(\mathbf{r})\}$  — некоторый универсальный функционал плотности, описывающий вклады кинетической и обменно-корреляционной энергий. В работе Кима и Гордона [39] для  $F\{\rho(\mathbf{r})\}$  использовалось локальное приближение Томаса–Ферми [2, 3]. В выражение для полной энергии для улучшения сходимости расчета можно добавить и вычесть сумму энергий отдельных ионов:

$$E^{\text{cr}} = \left[ E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} \right] + \sum_i E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} + E^N. \quad (3.5)$$

Пренебрегая перекрытием более чем двух ионов сразу и добавленной в (3.5) собственной энергией иона, выражение (3.5) можно переписать в виде

$$E^{\text{cr}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{Z_i^N Z_{i'}^N}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V_{i,i'}, \quad (3.6)$$

где  $V_{i,i'}$  имеет вид

$$V_{i,i'} = E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\} - E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - E\{\rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\}. \quad (3.7)$$

Используя выражение (3.4),  $V_{i,i'}$  можно записать как

$$\begin{aligned} V_{i,i'} &= \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \frac{Z_{i'}^N}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}|} + \int d\mathbf{r} \rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ &+ \int d\mathbf{r} [F\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\} - \\ &- F\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - F\{\rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\}]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Введем величину  $Z_i^{\text{el}}$ , характеризующую полное число электронов на данном ионе:

$$Z_i^{\text{el}} = \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

При этом

$$Z_i^N + Z_i^{\text{el}} = Z_i^{\text{ion}}, \quad (3.10)$$

где  $Z_i^{\text{ion}}$  — заряд соответствующего иона. Добавляя и вычитая в первых двух слагаемых в (3.8) величину  $Z_i^{\text{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ , мы можем переписать выражение для энергии кристалла в виде

$$E^{\text{cr}} = E^M + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \tilde{V}_{i,i'}. \quad (3.11)$$

Здесь  $E^M$  — энергия Маделунга точечных ионов:

$$E^M = \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{Z_i^{\text{ion}} Z_{i'}^{\text{ion}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|}. \quad (3.12)$$

Для  $\tilde{V}_{i,i'}$  можно написать следующее выражение:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{i,i'} &= \int d\mathbf{r} [\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - Z_i^{\text{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \frac{Z_{i'}^N}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}|} + \\ &+ \int d\mathbf{r} [\rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) - Z_{i'}^{\text{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})] \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - Z_i^{\text{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \times \\ &\times [\rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) - Z_{i'}^{\text{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})] + \\ &+ \int d\mathbf{r} [F\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\} - \\ &- F\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - F\{\rho_{i'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'})\}]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Взаимодействие  $\tilde{V}_{i,i'}$  может быть получено численными методами с помощью ЭВМ и представляет собой короткодействующее отталкивание между ионами.

Таким образом, модель Кима–Гордона в ее оригинальной форме сводится, в соответствии с формулой (3.11), к хорошо известной модели "жестких" ионов [40]. Как показывают расчеты, проведенные в работе [39], эта модель, не использующая никаких подгоночных параметров, хорошо описывает статические свойства щелочно-галоидных кристаллов. Однако, как и любая модель жестких ионов, она обладает рядом недостатков, поскольку совершенно не учитывает различие в распределении электронной плотности у свободного иона и иона, находящегося в кристалле. Экспериментальные данные показывают, что даже в щелочно-

галоидных кристаллах электронная плотность на отрицательных ионах оказывается "поджатой" по сравнению с плотностью свободных ионов [41]. При наложении на кристалл внешнего электрического поля на ионах возникают наведенные дипольные моменты и, следовательно, деформация электронной плотности дипольного типа. В целом ряде ионных кристаллов существенное влияние на их физические свойства оказывает также наличие на ионах квадрупольного типа деформации в распределении электронной плотности. К тому же модель Кима – Гордона не позволяет рассчитывать целый ряд ионных кристаллов, в частности, оксидов, поскольку ион кислорода  $O^{2-}$  не существует в вакууме и стабилизируется лишь в поле кристаллического окружения.

Проблема расчета в рамках модели Кима – Гордона ионных кристаллов с нестабильными в вакууме ионами была решена в ряде работ [42–44] с использованием сферы Ватсона [45]. При вычислении электронной плотности было предложено вычислять ее не для свободного иона, а для иона, окруженного заряженной сферой, потенциал которой имеет вид

$$V^W(r) = \begin{cases} \frac{Z_i^{\text{ion}}}{R_W} & \text{при } r < R_W, \\ \frac{Z_i^{\text{ion}}}{r} & \text{при } r > R_W, \end{cases} \quad (3.14)$$

где  $R_W$  — радиус сферы Ватсона. Решая квантовомеханическое уравнение для иона с потенциалом (3.14), мы можем определить распределение электронной плотности при любом значении  $R_W$ . Последовательный подход к выбору радиуса  $R_W$  заключается в его определении из условия минимума полной энергии кристалла. При решении этой задачи в работах [43, 44] возникли серьезные трудности. Как было показано выше, чтобы перейти от выражения (3.2) для полной энергии кристалла к формуле (3.11), имеющей вид полной энергии в модели "жестких" ионов, надо было вычесть и добавить сумму энергий отдельных ионов. В подходе Кима – Гордона, в котором используются электронные плотности свободных ионов, можно было не обращать внимания на добавленную сумму энергий ионов и фактически отбросить ее, поскольку она не зависит от кристаллического окружения. Дело обстоит совершенно иначе при включении в рассмотрение потенциала сферы Ватсона. Поэтому необходимо ясно осознать, что же мы должны добавить и вычесть к энергии кристалла (3.2), когда электронная плотность зависит от радиуса  $R_W$ . Аналогичные проблемы возникли и в работе [46], где была включена в рассмотрение возможность появления на ионах дипольных моментов. Последовательно эта задача может быть решена только с использованием методов, развитых М.А. Леоновичем [47] в его теории неравновесной термодинамики, что и было выполнено в наших работах [48–54]. Сущность наших обобщений модели Кима – Гордона заключается в следующем. Во-первых, в соответствии с теорией неравновесной термодинамики Леоновича [47], мы должны приготовить неравновесное состояние каждого индивидуального распределения электронной плотности, в котором ионы обладают различной мультипольной симметрией. Это означает, что мы должны приготовить ионы, у которых существует некоторый эффективный радиус  $K_0$ , дипольный момент  $\mathbf{p}$ , квадрупольный момент  $\mathbf{Q}$  и т.д. С этой целью уравнение Кона – Шэма для отдельного иона решается в

присутствии вспомогательных полей, обладающих соответствующими симметриями. Уравнение записывается в виде

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \right] \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}). \quad (3.15)$$

В качестве сферически симметричной части внешнего поля мы будем использовать потенциал (3.14) сферы Ватсона, а потенциалы для более высоких мультиполей выберем в виде

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) = -r^l K_l P_l(\cos \theta). \quad (3.16)$$

В случае дипольной симметрии величина  $K_l$  есть не что иное, как амплитуда внешнего электрического поля. Фактически для улучшения процедуры численных расчетов [53] мы использовали более гладкие вспомогательные потенциалы, но это совершенно не существенно для дальнейшего изложения сути дела.

Для решения уравнения (3.15) мы использовали теорию возмущений в форме, предложенной Штернхаймером [55], записывая волновую функцию  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  в виде

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \psi_\alpha^0(\mathbf{r}) + \delta\psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

и

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_\alpha \psi_\alpha^0(\mathbf{r}) \delta\psi_\alpha(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Невозмущенная волновая функция удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_\alpha^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha^0 \psi_\alpha^0(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

где

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{Z_i^N}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}^0(\mathbf{r}, K_0), \quad (3.20)$$

а изменение волновой функции  $\delta\psi_\alpha(\mathbf{r})$  описывается уравнением

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_\alpha \right] \delta\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \\ & = - \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) + \frac{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) \right] \psi_\alpha^0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.21)$$

В рамках метода Штернхаймера уравнения (3.19) и (3.21) должны решаться самосогласованно. Мы использовали для их численного решения разложение волновых функций по полиномам Чебышева. В результате решения мы получаем, что изменение волновой функции зависит от параметра  $K_0$  и линейно по параметрам  $K_l$ , так что изменение плотности имеет вид

$$\delta\rho^l(\mathbf{r}) = K_l \delta\rho(\mathbf{r}, K_0) P_l(\cos \theta). \quad (3.22)$$

В соответствии со стандартной электродинамикой мы можем определить мультипольный момент  $P_l$  как

$$P_l = \int d\mathbf{r} r^l P_l(\cos \theta) \delta\rho(\mathbf{r}, K_0), \quad (3.23)$$

а соответствующую ему поляризуемость как

$$\alpha_l = \frac{P_l}{K_l} = \int d\mathbf{r} r^l P_l^2(\cos \theta) \delta \tilde{\rho}_l(\mathbf{r}, K_0). \quad (3.24)$$

Соотношение (3.24) позволяет заменить параметр внешнего поля на величину соответствующего мультипольного момента. Выражение для полной энергии иона в заданных внешних полях имеет вид

$$E^{\text{ion}}\{\rho(\mathbf{r})\} = \int d\mathbf{r} \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_l \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \rho(\mathbf{r}) + F\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.25)$$

Для определения энергии иона с неравновесным распределением плотности при заданных величинах мультипольных моментов необходимо, в соответствии с идеями неравновесной термодинамики, сделать следующие шаги. Во-первых, из соотношения

$$\frac{\delta E^{\text{ion}}}{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

нужно выразить  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  через плотность и подставить полученное выражение для  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  в (3.25). После этого нужно вычесть из (3.25) энергию  $A$ , связанную с работой, которую совершает внешнее поле для создания в рассматриваемой системе заданных значений мультипольных моментов:

$$A = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}\{\rho(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}). \quad (3.27)$$

Все эти процедуры в рамках метода функционала плотности тривиальны, поскольку энергия и так уже выражена как функционал плотности. В результате для собственной энергии иона с неравновесным распределением плотности получаем

$$E_{\text{ion}}^{\text{self}} = \int \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.28)$$

Выражение для полной энергии может быть теперь записано в виде

$$E_{\text{cr}} = E \left\{ \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \sum_i E_{\text{ion}}^{\text{self}}\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} + E^N + \sum_i E_{\text{ion}}^{\text{self}}\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\}. \quad (3.29)$$

Здесь необходимо отметить следующее. В работах [42–44], в которых предпринимались попытки обобщить модель Кима–Гордона, первые слагаемые в правой части формулы (3.25) использовались точно в той же форме, как и в работах [51–53]. Это означает, что из полной электронной энергии кристалла, записанной как функционал плотности, вычиталась сумма энергий индивидуальных ионов в форме (3.28). Разногласия начали с вопроса, что именно необходимо добавить в энергию. Всем исследователям было ясно, что простое добавление той же суммы (3.28) (которое представляется наиболее естественным) приведет к большим трудностям сохранения необходимой точности вычислений. Величина  $E_{\text{ion}}^{\text{self}}$ , определенная выражением (3.28), содержит очень большие вклады в энергию иона, не зависящие

от его окружения в кристалле. Чтобы избавиться от этих больших вкладов, вычислим изменение энергии при изменении вариационных параметров  $K_l$ . С этой целью перепишем  $E_{\text{ion}}^{\text{self}}$  в виде

$$E_{\text{ion}}^{\text{self}} = E_i^{\text{ion}} - \sum_l \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \rho(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

и, соответственно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{ion}}^{\text{self}}}{\partial K_l} &= \frac{\partial E_i^{\text{ion}}}{\partial K_l} - \sum_l \int d\mathbf{r} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l)}{\partial K_l} \rho(\mathbf{r}) - \\ &- \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial K_l}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Из условия минимума функционала  $E_i^{\text{ion}}$  имеем

$$\frac{\partial E_i^{\text{ion}}}{\partial K_l} = \sum_l \int d\mathbf{r} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l)}{\partial K_l} \rho(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

и окончательно

$$\frac{\partial E_{\text{ion}}^{\text{self}}}{\partial K_l} = - \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial K_l}. \quad (3.33)$$

Полное изменение  $E_{\text{ion}}^{\text{self}}$  при изменении параметров будет равно

$$\Delta E_{\text{ion}}^{\text{self}} = - \sum_l \int dK \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, K_l) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial K_l}. \quad (3.34)$$

Принимая во внимание линейное соотношение (3.24) между параметрами  $K_l$  и мультипольными моментами  $P_l$ , получаем выражение для собственной энергии иона с мультипольным изменением его плотности при  $l > 0$  в результате интегрирования выражения (3.34) от 0 до  $K_l$ :

$$E_{\text{ion}}^{\text{self}} = \frac{\mathbf{P}_l^2}{2\alpha_l}. \quad (3.35)$$

Это выражение хорошо известно и в классической электростатике [26]. Для монопольного искажения плотности мы не можем посчитать энергию для  $K_0 = 0$  по причинам, обсуждавшимся выше (см. (3.14)). Поэтому для определения разности энергий, возникающей при малых искажениях, нужно проинтегрировать (3.34) по  $K_0$  в интервале, включающем малую область реальных изменений  $K_0$ . Теперь можно написать выражение для полной энергии кристалла, воспользовавшись уравнением (3.29). Ограничивааясь, как и в случае модели жестких ионов, только парным перекрытием ионов и объединяя в первом слагаемом в (3.29) члены со сферически симметричным распределением заряда и мультипольными моментами получим [50, 51, 53]

$$\begin{aligned} E_{\text{cr}} &= \sum_i E_i^{\text{self}}(K_0^i) + \sum_{i,i'} E_{ii'}^{\text{sr}}(K_0^i, K_0^{i'}, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{Z_i^{\text{ion}} Z_{i'}^{\text{ion}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \sum_l \sum_i \frac{(\mathbf{P}_i^{(l)})^2}{2\alpha_i^{(l)}} + \\ &+ \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} C_{ii'}^{ll'} \mathbf{P}_{i'}^{(l')} + \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} \Phi_{ii'}^{ll'}(K_0^i, K_0^{i'}) \mathbf{P}_{i'}^{(l')}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Здесь первое слагаемое — собственная энергия сферически симметричного иона. Второе слагаемое — это вклад короткодействующего отталкивания за счет перекрытия сферически-симметричных протяженных ионов. Это слагаемое практически совпадает с полученным ранее (см. (3.13)) для модели жестких ионов, но оно включает в себя дополнительный вклад в собственную энергию, связанный с изменением вариационного параметра  $K_0$ . Третье слагаемое — это стандартное кулоновское взаимодействие точечных ионов. Четвертое слагаемое есть собственная энергия точечных мультипольных моментов ( $l = 1$  — дипольный момент,  $l = 2$  — квадрупольный момент). Пятое представляет собой кулоновское взаимодействие точечных мультиполей и, наконец, последнее слагаемое описывает короткодействующее взаимодействие протяженных мультиполей. Матрицы  $\Phi_{ii'}^{(ll')}$  должны быть получены численным расчетом. Детали такого расчета изложены в работах [50, 51, 53], и мы не будем на них останавливаться.

При учете только дипольных искажений электронной плотности полная энергия кристалла имеет вид

$$\begin{aligned} E_{\text{cr}} = & \sum_i E_i^{\text{self}}(K_0^i) + \sum_{i,i'} E_{ii'}^{\text{sh}}(K_0^i, K_0^{i'}, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{Z_i^{\text{ion}} Z_{i'}^{\text{ion}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \sum_i \frac{(\mathbf{P}_i^{(1)})^2}{2\alpha_i^{(1)}} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, i, i'} P_{i, \alpha}^{(1)} C_{ii', \alpha\beta}^{(11)}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) P_{i', \beta}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, i, i'} P_{i, \alpha}^{(1)} \Phi_{ii', \alpha\beta}^{(11)}(K_0^i, K_0^{i'}, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) P_{i', \beta}^{(1)} - \\ & - \sum_{\alpha, i} P_{i, \alpha}^{(1)} e_i^\alpha - \sum_{\alpha, i} P_{i, \alpha}^{(1)} E_i^\alpha, \end{aligned} \quad (3.37)$$

где  $\mathbf{P}_i^{(1)}$  — дипольный момент иона,  $\alpha_i^{(1)}$  — дипольная поляризуемость. Матрица  $C_{ii', \alpha\beta}^{(11)}(|\mathbf{R}|)$  имеет вид

$$C_{ii', \alpha\beta}^{(11)}(\mathbf{R}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3} - \frac{R_\alpha R_\beta}{R^5}, \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}, \quad (3.38)$$

матрица  $\Phi_{ii'}^{(11)}$  описывает короткодействующее взаимодействие протяженных диполей, а вектор  $e_i^\alpha$  — это взаимодействие диполей с электрическим полем, наведенным сферически-симметричным распределением электронной плотности. Формально матрицы  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{\Phi}$  и  $\mathbf{e}$  могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} C_{ii'}^{(11)} + \Phi_{ii'}^{(11)} = & \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{P}_i^{(1)} \partial \mathbf{P}_{i'}^{(1)}} [E\{\rho_i(\mathbf{P}_i^{(1)}, \mathbf{r}) + \rho_{i'}(\mathbf{P}_{i'}^{(1)}, \mathbf{r})\} - \\ & - E_i\{\rho_i(\mathbf{P}_i^{(1)}, \mathbf{r})\} - E_{i'}\{\rho_{i'}(\mathbf{P}_{i'}^{(1)}, \mathbf{r})\}], \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$e_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i^{(1)}} [E\{\rho_i(\mathbf{P}_i^{(1)}, \mathbf{r}) + \rho_{i'}(\mathbf{P}_{i'}^{(1)}, \mathbf{r})\} - E_i\{\rho_i(\mathbf{P}_i^{(1)}, \mathbf{r})\}]. \quad (3.40)$$

Последнее слагаемое в (3.37) описывает взаимодействие диполей с электрическим полем. Это может быть внешнее поле или электрическое поле, возникающее при смещении атомов из положений равновесия, что существенно при описании динамики кристаллической решетки. Подобным же образом учитываются квадрупольные искажения электронной плотности ионов; более

подробно об их влиянии на структурные свойства и динамику решетки будет сказано в следующем разделе обзора.

Здесь же мы используем пока формулу (3.37) для полной энергии кристалла и вычислим электронный вклад в диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_\infty$  системы, рассматривая величину  $\mathbf{E}_i$  как внешнее электрическое поле и полагая ее равной константе,  $\mathbf{E}_i = \text{const}$ . Из условия минимума энергии

$$\frac{\partial E_{\text{cr}}}{\partial \mathbf{P}_i^{(1)}} = 0 \quad (3.41)$$

имеем

$$\mathbf{P}_i^{(1)} = \alpha_i^{(1)} \mathbf{E}_i - \alpha_i^{(1)} \sum_{i'} C_{ii'}^{(11)} \mathbf{P}_{i'}^{(1)} - \alpha_i^{(1)} \sum_{i'} \Phi_{ii'}^{(11)} \mathbf{P}_{i'}^{(1)}. \quad (3.42)$$

При получении (3.42) мы положили  $e_i = 0$ , что имеет место для кристалла, обладающего центром инверсии.

Последнее слагаемое в (3.42) можно исключить, введя нелокальную поляризуемость

$$\alpha_{ii'}^{(1)} = (\delta_{ii'} + \alpha_i^{(1)} \Phi_{ii'}^{(11)})^{-1} \alpha_{i'}^{(1)}. \quad (3.43)$$

Представим координаты  $\mathbf{R}_i$  ионов в решетке как

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_n + \mathbf{s}_i, \quad (3.44)$$

где  $\mathbf{R}_n$  — вектор Браве, описывающий координаты элементарной ячейки,  $\mathbf{s}_i$  — координата атома в ячейке. Матрицу взаимодействия точечных диполей удобно переписать в виде

$$C_{ii'}^{(11)} = C_{nn'}^{(11)} - \gamma_{ii'}, \quad (3.45)$$

где матрица  $C_{nn'}^{(11)}$  описывает диполь-дипольное взаимодействие между ячейками и не зависит от положения атома внутри ячейки. В случае двухатомных кристаллов с кубической симметрией матрица  $\gamma_{ii'}$  тождественно равна нулю. В кристаллах с более сложным составом или некубической симметрией матрица  $\gamma_{ii'}$  не равна нулю, но является короткодействующей [56] и убывает с расстоянием быстрее, чем  $1/|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|^5$ . В случае однородного электрического поля поляризация кристалла также является однородной:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v} \sum_i \mathbf{P}_i^{(1)} = \frac{1}{v_0} \sum_s \mathbf{P}_s^{(1)}. \quad (3.46)$$

Матрица  $C_{nn'}^{(11)}$  обладает существенным свойством [9, 16, 56]:

$$\sum_{n'} C_{nn', \alpha\beta}^{(11)} = -\frac{4\pi}{3v_0} \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.47)$$

Учитывая (3.45) и (3.46), уравнение (3.41) можно записать как

$$\mathbf{P}_i^{(1)} = \sum_{i'} \alpha_{ii'}^{(1)} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \sum_{i'} \alpha_{ii'}^{(1)} \mathbf{P} + \sum_{i', i''} \alpha_{ii'}^{(1)} \gamma_{i'i''} \mathbf{P}_{i''}^{(1)}. \quad (3.48)$$

Следует отметить, что матрица нелокальной поляризуемости по определению (3.42) также является короткодействующей. Мы можем решить уравнение (3.45) и, уч-

тывая определение диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{4\pi P}{E}, \quad (3.49)$$

получим окончательно

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{4\pi \alpha_c^{(1)}}{1 - (4\pi/3)\alpha_c^{(1)}}. \quad (3.50)$$

Здесь  $\alpha_c^{(1)}$  — поляризуемость элементарной ячейки

$$\alpha_c^{(1)} = \frac{1}{v_0} \sum_{s, i, i', i''} (\delta_{si} - \alpha_{si}^{(1)} \gamma_{ii'})^{-1} \alpha_{i'i''}^{(1)}. \quad (3.51)$$

Суммирование по  $s$  в (3.51) ведется в пределах одной элементарной ячейки, а суммирование по остальным индексам — по всему объему кристалла.

Отметим прежде всего, что мы получили выражение типа Клаузуса — Моссотти для диэлектрической проницаемости кристалла. В случае двухатомных кристаллов в приближении точечного поляризируемого иона  $\gamma_{ii'} = 0$  и  $\Phi_{ii'}^{(1)} = 0$ , и поляризуемость ячейки сводится к известному выражению

$$\alpha_c^{(1)} = \alpha_1^{(1)} + \alpha_2^{(1)}, \quad (3.52)$$

где  $\alpha_1^{(1)}$  и  $\alpha_2^{(1)}$  — поляризуемости свободных ионов. В общем случае кристалла с перекрывающимися протяженными диполями и при наличии матрицы нелоренцевых факторов локального поля  $\gamma_{ii'}$  поляризуемость ячейки не сводится к сумме поляризумостей свободных ионов. Формально мы можем определить поляризуемость ячейки как сумму поляризумостей отдельных ионов

$$\alpha_c^{(1)} = \frac{1}{v_0} \sum_s \alpha_s^{\text{ion}}, \quad (3.53)$$

где

$$\alpha_s^{\text{ion}} = \sum_{i, i', i''} (\delta_{si} - \alpha_{si}^{(1)} \gamma_{ii'})^{-1} \alpha_{i'i''}^{(1)}. \quad (3.54)$$

В случае двухатомного кристалла это выражение сводится к виду

$$\alpha_s^{\text{ion}} = \sum_i \alpha_{si}^{(1)}. \quad (3.55)$$

Как было показано ранее [48], для щелочно-галоидных кристаллов из-за малого перекрытия протяженных диполей  $\alpha_s^{\text{ion}} \approx \alpha_s^{(1)}$ , где  $\alpha_s^{(1)}$  — поляризуемость свободного иона. В случае же окислов щелочноземельных металлов [50] величины  $\alpha_s^{\text{ion}}$  и  $\alpha_s^{(1)}$  существенно отличаются друг от друга. Отметим в заключение этого обсуждения высокочастотной диэлектрической проницаемости, что существование для нее соотношения Клаузуса — Моссотти есть прямое следствие дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий между элементарными ячейками. Используя формулу (3.36), мы можем получить аналитическое выражение для динамического заряда Борна [9], который описывает возникновение в кристалле поляризации в результате смещений подрешеток ионов, отвечающих поперечной полярной оптической

моде при импульсе  $\mathbf{q}$  равном нулю. Изменение поляризации имеет вид

$$\delta \mathbf{P} = \frac{1}{v_0} \sum_s Z^{\text{ion}} \mathbf{u}_s + \sum_s \mathbf{P}_s. \quad (3.56)$$

Изменение электронной поляризации можно вычислить, используя (3.37), тогда для  $\delta \mathbf{P}$  получим

$$\delta \mathbf{P} = \frac{1}{v_0} \sum_s Z^{\text{eff}} \mathbf{u}_s, \quad (3.57)$$

где  $Z^{\text{eff}}$  — эффективный заряд Борна, который, в частности, определяет расщепление частот продольных и поперечных мод при  $\mathbf{q} = 0$ :

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{4\pi(Z^{\text{eff}})^2}{\mu v_0 \varepsilon_{\infty}}. \quad (3.58)$$

Для величины  $\mathbf{P}_s$  можно написать уравнение

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_s = & \alpha_s^{(1)} \mathbf{E}_s - \alpha_s^{(1)} \sum_i C_{si}^{(1)} \mathbf{P}_i^{(1)} - \alpha_s^{(1)} \sum_i \Phi_{si}^{(1)} \mathbf{P}_i^{(1)} + \\ & + \sum_i m_{si} Z_i^{\text{ion}} \mathbf{u}_i. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Здесь мы ввели нелокальную деформируемость иона, записывая вектор  $\mathbf{e}_i$  для малых смещений как

$$\mathbf{e}_i = \sum_{i'} m_{ii'} Z_{ii'}^{\text{ion}} \mathbf{u}_{i'}. \quad (3.60)$$

Электрическое поле на узле  $s$  при малых смещениях ионов имеет вид

$$\mathbf{E}_s = - \sum_i \tilde{C}_{si}^{(1)} Z_i^{\text{ion}} \mathbf{u}_i, \quad (3.61)$$

где

$$\tilde{C}_{si}^{(1)} = C_{si}^{(1)} - \delta_{si} \sum_{i'} C_{ii'}^{(1)}. \quad (3.62)$$

Используя выражение (3.43) для нелокальной поляризуемости, можно переписать (3.59) в виде

$$\mathbf{P}_s = \sum_i \alpha_{si}^{(1)} \mathbf{E}_i - \sum_{i, i'} \alpha_{si}^{(1)} C_{ii'}^{(1)} \mathbf{P}_{i'} - \sum_i \tilde{m}_{si} Z_i^{\text{ion}} \mathbf{u}_i, \quad (3.63)$$

где величины  $\tilde{m}_{ii'}$  равны

$$\tilde{m}_{ii'} = \sum_{i''} \alpha_{ii''}^{(1)} m_{i''i'}. \quad (3.64)$$

Формально уравнение (3.63) для  $\mathbf{P}_s$  в точности совпадает с выражением для этой величины, полученным в наиболее общего типа феноменологической теории ионных кристаллов, учитывающей нелокальную поляризуемость и нелокальную деформируемость ионов [10]. Уравнение для  $\mathbf{P}_s$  может быть решено методом, аналогичным использованному при вычислении диэлектрической проницаемости. В результате вычислений мы получаем выражение для эффективных зарядов Борна:

$$Z_s^{\text{eff}} = \left( 1 - \frac{1}{v_0} \frac{4\pi}{3} \alpha_c^{(1)} \right)^{-1} \xi(s) = \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} \xi(s), \quad (3.65)$$

где

$$\xi(s) = \sum_{i,i'} \left(1 - \frac{1}{v_0} \alpha \gamma\right)^{-1}_{ts} \left(1 - \frac{1}{v_0} \alpha \gamma\right)_{si} (1-m)_{i,i'} Z_{i'}^{\text{ion}}. \quad (3.66)$$

Фактор  $(\epsilon_\infty + 2)/3$  в выражении для эффективного заряда характеризует хорошо известное [57] возрастание внешнего дипольного момента в поляризумой среде. Формально выражения (3.65) и (3.66) совпадают с полученными ранее [16] в модели поляризумого точечного иона. Отличие состоит в том, что в вышеприведенные формулы входят нелокальные поляризумости. Кроме того, выражение (3.65) имеет дополнительный фактор, характеризующий деформируемость иона и приводящий в результате к уменьшению номинального заряда иона  $Z_i^{\text{ion}}$ .

Разлагая выражение (3.36) для полной энергии ионного кристалла, в котором учтены монопольная, дипольная и квадрупольная поляризумости ионов, в ряд по малым смещениям ионов из положений равновесия, можно написать полное выражение для динамической матрицы кристалла. Это выражение приводится в работе [54]. Как уже отмечалось, формально эти выражения совпадают с полученными в наиболее общей феноменологической модели поляризумых и деформируемых ионов. Отличие изложенного выше подхода от феноменологического заключается в том, что все входящие в рассмотрение величины и матрицы вычисляются в рамках, предложенного нами варианта метода функционала плотности без использования каких-либо подгоночных параметров.

Недавно метод расчета ионных кристаллов, весьма близкий к изложенному выше, был использован группой немецких исследователей из Мюнстерского университета для вычисления дипольной поляризумости и динамики решетки для ряда простых бинарных соединений [58], а также для диэлектрической фазы высокотемпературного сверхпроводника  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [59]. В работах [58, 59] указано на два существенных, по мнению этих авторов, отличия в их подходе к вычислению свойств ионных кристаллов по сравнению с нашим методом.

Первое отличие заключается в использовании для расчета свойств отдельного иона некоторой специальной атомной программы, устраняющей недостаток приближения локальной электронной плотности, обусловленный наличием в этом приближении нефизического взаимодействия электрона с самим собой, т.е. самодействия. Эффекты самодействия наиболее сильно проявляются для легких ионов с малым числом электронов, а также для ионов переходных и редкоземельных элементов из-за сильной локализации волновых функций d- и f-электронов. Мы полностью согласны с необходимостью выхода за рамки приближения локальной плотности при расчете таких ионов (обсуждение различных методов выхода за локальное приближение и ссылки на соответствующую литературу имеются в Нобелевской лекции В. Коня [19]). Более того, это обстоятельство было отмечено уже в первой нашей публикации [48], где мы показали, что использование обобщенного градиентного приближения в рамках модели Беке приводит к значительному улучшению вычисленных значений  $\epsilon_\infty$  для оксидов щелочноземельных металлов.

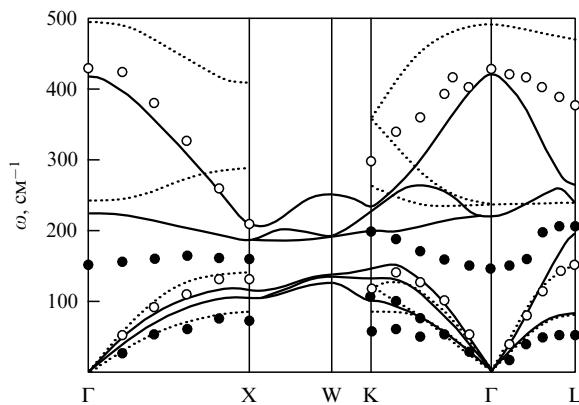
Другое отличие работ [58, 59], а именно, выбор некоторого эффективного заряда иона, отличающегося

от его номинального значения, не кажется нам сколько-нибудь обоснованным. Подробно возможность выбора эффективного заряда иона обсуждалась в работе [60] в рамках сферического распределения плотности заряда. Эффективный заряд в [60] определялся из условия минимума энергии, и было показано, что возможное его отличие от номинального заряда иона пренебрежимо мало.

#### 4. Вычисление диэлектрической проницаемости, динамики кристаллической решетки и структурной стабильности ионных кристаллов

В этом разделе в рамках подхода, изложенного в разделе 3, или его вариаций мы обсудим результаты расчета структурных свойств, частот колебаний кристаллической решетки и диэлектрической проницаемости для нескольких классов соединений, которые принято рассматривать как ионные кристаллы. Наиболее простой кристаллической структурой среди ионных кристаллов обладают двухатомные щелочно-галоидные соединения и оксиды щелочноземельных металлов. Как отмечалось в предыдущем разделе, изложенный выше метод с использованием выражения (3.1) для электронной плотности кристалла был применен в работе Кима – Гордона [39] для расчета свойств ряда щелочно-галоидных кристаллов. Результаты расчета параметров ячейки и упругих констант вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Однако модель "жесткого иона", используемая в [39], как мы уже упоминали, неприменима к окисным соединениям. Модель Кима – Гордона, учитывающая деформируемость ионов с помощью сферы Ватсона, радиус которой выбирается из условия равенства потенциала этой сферы электростатическому потенциала Маделунга на данном ионе (так называемая PIB-модель) [42, 61], удовлетворительно описывает равновесные свойства (параметры ячейки, модуль всестороннего сжатия) оксидов щелочноземельных металлов и менее удовлетворительно — спектр колебаний кристаллической решетки [61]. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями частот колебаний указывает на необходимость учета мультипольных искажений электронной плотности ионов при вычислении динамики решетки. Действительно, вычисленные в работах [49, 54], спектры колебаний двухатомных щелочно-галоидных соединений и окислов щелочноземельных металлов в рамках той же PIB-модели, но с учетом дипольной поляризумости ионов, уже вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, как это видно на рис. 1, где в качестве примера показан спектр колебаний кристалла  $\text{BaO}$ . Однако, как было показано в работах [44, 50], потенциал сферы Ватсона для иона в кристалле не равен потенциальному Маделунга на данном ионе, и этот потенциал необходимо определять из условия минимума полной энергии кристалла, как описано в предыдущем разделе настоящего обзора.

Для вычисления спектра частот колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости выражение для полной энергии кристалла (3.36) можно разложить по малым смещениям ионов из положений равновесия и получить выражение для динамической матрицы колебаний. Динамическая матрица содержит



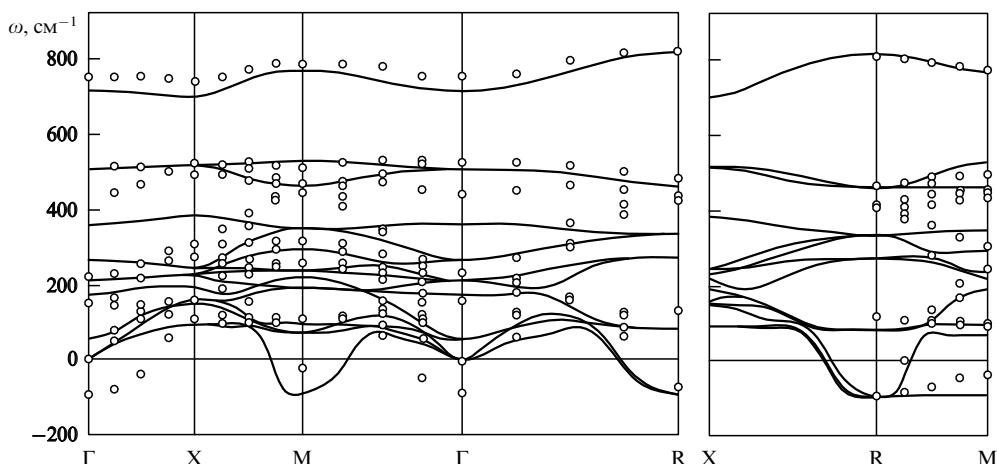
**Рис. 1.** Дисперсионные кривые  $\omega(\mathbf{q})$  для кристалла BaO. Сплошные линии — расчет из [54], точки — расчет из [61], кружки — эксперимент (черные и белые кружки — поперечные и продольные ветви, соответственно) из работы Chang S S et al. *J. Phys. Chem. Sol.* **36** 769 (1975).

вклады от дальнодействующих кулоновских взаимодействий (заряд–заряд, диполь–заряд, диполь–диполь, квадруполь–заряд и квадруполь–диполь) и матрицы, описывающие короткодействующие вклады. Кулоновские вклады в динамическую матрицу вычислялись методом Эвальда [7]. Для вычисления короткодействующих вкладов использовалась техника аппроксимации зависимостей полной энергии от расстояний  $R$  с применением полиномов Чебышева [50].

Вычисление динамики кристаллической решетки, в рамках изложенного выше подхода, мы обсудим на примере окисных и галогенных соединений со структурой перовскита [62] с общей химической формулой  $ABX_3$  (здесь  $A$  и  $B$  — атомы металла,  $X$  — кислород или галоген). Окислы со структурой перовскита исследуются экспериментально и теоретически уже более шестидесяти лет. Интерес к этим соединениям связан главным образом с тем, что многие из них являются сегнетоэлектриками и антисегнетоэлектриками. В последние двадцать лет был проведен целый ряд расчетов зонной структуры, атомных свойств и спектра колебаний кристаллической решетки окислов со структурой перовскита различными методами в рамках теории функцио-

нала плотности (метод первопринципного псевдопотенциала, линейных ячеек орбиталей (LMTO), линейных присоединенных плоских волн (LAPW) и др.) [23–25, 63–70]. В частности, в результате этих очень успешных расчетов была найдена сегнетоэлектрическая нестабильность в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  [23, 63, 70],  $\text{PbTiO}_3$  [68],  $\text{KNbO}_3$  [65, 66], антисегнетоэлектрическая нестабильность в  $\text{PbZrO}_3$  [63] и антиферродисторсионная нестабильность в  $\text{SrTiO}_3$  [69]. Было получено гигантское LO–TO расщепление полярных мод, связанное с большими величинами эффективных зарядов Борна на ионах и т.д. Однако, как видно из предыдущего изложения, первопринципные расчеты, основанные на решении уравнений Кона–Шэма [18], слишком громоздки. За этой громоздкостью трудно увидеть физическую причину того или иного свойства кристалла, в частности причину сегнетоэлектрической неустойчивости в окислах со структурой перовскита. В то же время динамика решетки и диэлектрические свойства окислов со структурой перовскита вычислялись с помощью феноменологических моделей ионного кристалла [16], в которых и свойства кристаллов, и природа сегнетоэлектрической неустойчивости физически прозрачны.

В работе авторов [62] в рамках изложенного подхода вычислены равновесные объемы, высокочастотные диэлектрические проницаемости, эффективные заряды Борна и спектры частот колебаний для ряда окислов со структурой перовскита. Некоторые результаты этого расчета и их сравнение с результатами упомянутых выше первопринципных расчетов показаны в табл. 1 и 2 и на рис. 2. Как видно из таблиц и рисунка, результаты данного расчета вполне удовлетворительно согласуются с результатами других расчетов, хотя полученные нами значения параметров ячейки, диэлектрической проницаемости и эффективных зарядов Борна на несколько процентов ниже. Заниженное значение равновесного объема, как отмечалось ранее в [48], связано с дефектом модели однородного электронного газа для ионов с большой поляризуемостью, а также с использованием приближения Томаса–Ферми для полной энергии кристалла. Частоты колебаний кристаллической решетки (см. табл. 2, рис. 2) находятся в более приемлемом согласии с частотами, вычисленными другими мето-



**Рис. 2.** Дисперсионные кривые  $\omega(\mathbf{q})$  для кристалла  $\text{SrTiO}_3$ . Сплошные линии — расчет из [58], кружки — расчет из [66].

**Таблица 1.** Вычисленные параметры решетки, диэлектрические постоянные, квадрупольные моменты, эффективные заряды Борна для перовскитов  $ABO_3$  в сравнении с другими расчетами

Кристалл	$a_0, \text{ \AA}$		$\varepsilon_\infty$		$q_{zz}$	$Z^*(A)$	
	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Настоящий расчет	Другие расчеты
$BaTiO_3$	3,86	$4,00^b$	5,25	$6,75^b$	1,07	2,90	$2,75^a$ $2,74^b$
$SrTiO_3$	3,78	$3,92^f$	4,26	$6,63^f$	0,93	2,69	$2,55^a$ $2,55^f$
$PbTiO_3$	3,84	$3,97^d$	4,90	$8,24^d$	0,91	2,75	$3,90^a$ $3,87^d$
$CaTiO_3$	3,73		4,52		0,94	2,76	$2,58^a$
$PbZrO_3$	4,02	$4,12^b$	4,56	$6,97^b$	1,00	2,75	$3,92^a$
$BaZrO_3$	4,05		4,56		1,09	2,83	$2,73^a$
$NaNbO_3$	3,76		3,89		1,75	1,28	$1,13^a$
$KNbO_3$	3,74	$4,00^e$	4,01	$4,7^c$	1,73	1,28	$1,14^a$
Кристалл	$Z^*(B)$		$Z_{\perp}^*(O)$		$Z_{\parallel}^*(O)$		
	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Настоящий расчет	Другие расчеты
$BaTiO_3$	6,31	$7,16^a$ $7,32^b$	-1,59	$-2,14^b$ $-2,11^a$	-6,02	$-5,78^b$ $-5,69^a$	
$SrTiO_3$	5,97	$7,12^a$ $7,56^f$	-1,66	$-2,12^f$ $-2,00^a$	-5,32	$-5,65^a$ $-5,92^f$	
$PbTiO_3$	5,87	$7,06^a$ $7,04^d$	-1,65	$-2,56^a$ $-2,57^d$	-5,30	$-5,83^a$ $-5,76^d$	
$CaTiO_3$	6,29	$7,08^a$	-1,77	$-2,00^a$	-5,51	$-5,65^a$	
$PbZrO_3$	5,64	$5,85^a$ $5,89^b$	-1,92	$-2,48^a$ $-2,50^b$	-4,56	$-4,81^a$ $-4,82^b$	
$BaZrO_3$	5,75	$6,03^a$	-1,88	$-2,01^a$	-4,81	$-4,74^a$	
$NaNbO_3$	7,52	$9,11^a$	-1,27	$-1,61^a$	-6,25	$-7,01^a$	
$KNbO_3$	7,10	$9,23^a$	-1,35	$-1,70^a$	-5,70	$-7,01^a$	

а — Методы псевдопотенциала и "замороженных" фононов (Zhong W, King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. Lett.* **72** 3618 (1994))  
 б — Методы псевдопотенциала и линейного отклика (Ghosez Ph et al. *Phys. Rev. B* **60** 836 (1999))  
 в — Приближение Хартри–Фока (Fu L et al. *Phys. Rev. B* **57** 6967 (1998))  
 д — LAPW (Yu R, Wang C-Z, Krakauer H *Ferroelectrics* **164** 161 (1995))  
 е — LMTO и метод "замороженных" фононов (Postnikov A V, Neumann T, Borstel G *Ferroelectrics* **164** 101 (1995))  
 ф — LAPW (Lasota C et al. *Ferroelectrics* **194** 109 (1997))

дами. Заниженные же значения диэлектрической проницаемости и эффективных зарядов Борна связаны также с тем, что их расчет производился при теоретическом значении параметров решетки. При увеличении этих параметров до экспериментальных и  $\varepsilon_\infty$ , и заряды Борна возрастают до значений, гораздо более близких к результатам, полученным другими авторами. В таблице 2 цифрами с буквой *i* обозначены мнимые частоты, отвечающие нестабильным фононным модам.

Здесь важно подчеркнуть, что из сравнения предельных частот колебаний в модели неполяризуемых ионов (PIB-модель) и в модели с учетом дипольной и квадрупольной поляризостей ионов видно в полном соответствии с результатами феноменологических моделей ионного кристалла, что сегнетоэлектрическая неустойчивость в оксидах со структурой перовскита определяется, главным образом, большими дальнодействующими диполь-дипольными силами.

Наш подход к расчету диэлектрической проницаемости, эффективных зарядов Борна и спектра частот колебаний в перовскитных кристаллах позволяет легко установить причину многих закономерностей в поведении этих величин, отмечавшихся и в других теоретических исследованиях [63–68]. Прежде всего, речь идет о наличии в перовскитах больших значений эффективных зарядов Борна, значительно превышающих номинальные заряды ионов. Существенно при этом, что имеется сильная корреляция между эффективными зарядами на различных ионах. Отметим, что в кубической структуре, для которой и были проведены наши расчеты, металлические атомы *A* и *B* находятся в центрах кубической

симметрии, и тензоры их эффективных зарядов изотропны. Ион же кислорода (или галогена) находится на плоскости куба и имеет два неэквивалентных направления — перпендикулярное к оси *B*—*O* и параллельное ей, и соответственно два значения эффективного заряда:  $Z_{\perp}^*(O)$  и  $Z_{\parallel}^*(O)$ . Как видно из табл. 1, во всех представленных в ней соединениях аномально велики эффективные заряды иона *B* и  $Z_{\parallel}^*(O)$ . Заряды же иона *A* и  $Z_{\perp}^*(O)$  весьма близки к их номинальным значениям. В соединении  $PbTiO_3$  имеется некоторая корреляция в увеличении также эффективных зарядов на *Pb* и  $Z_{\perp}^*(O)$ .

Было предложено (см. работы [63, 70] и ссылки в них) несколько различных объяснений природы указанных корреляций в поведении эффективных зарядов. Например, предполагалась возможность динамического перетекания заряда с иона *B* на кислород при их движении навстречу друг другу в оптически активной моде. Отмечалась также возможность сильной поляризации связи *B*—*O*, обусловленной гибридизацией 2p-состояний иона *O* и d-орбиталей иона *B*. Однако все это не более чем слова для пояснения единственных реально вычисляемых величин, т.е. зарядов иона *B* и  $Z_{\parallel}^*(O)$ . Никаких расчетов перетекания заряда или же поляризации связей в этих работах не проводилось. Наши расчеты позволяют указать реальную причину данных корреляций, кстати, давно известную в классической физике ионных кристаллов [16]. Это не что иное, как нелоренцевские поправки на локальное поле, описываемые матрицей  $\gamma_{ii'}$ , введенной в разделе 3 настоящего обзора. Наличие этих поправок приводит, прежде всего, к резкой анизотропии локального поля на ионе кислорода. Значение

**Таблица 2.** Вычисленные частоты оптических фононов (в  $\text{см}^{-1}$ ) для перовскитов  $ABO_3$  в сравнении с другими расчетами

Кристалл		TO1		TO2		TO3		T <sub>2u</sub>		LO1		LO2		LO3	
		Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты	Настоящий расчет	Другие расчеты
$\text{BaTiO}_3$	PIB	156		438		620		302		196		620		833	
		47i	178i <sup>a</sup> 210i <sup>b</sup>	233	177 <sup>a</sup> 170 <sup>b</sup>	418	468 <sup>a</sup> 450 <sup>b</sup>	192	290 <sup>b</sup>	155	173 <sup>a</sup> 170 <sup>b</sup>	322	453 <sup>a</sup> 450 <sup>b</sup>	637	738 <sup>a</sup> 620 <sup>b</sup>
$\text{SrTiO}_3$	PIB	147		455		656		288		209		652		858	
		53	41i <sup>a</sup> 100i <sup>f</sup>	265	165 <sup>a</sup> 151 <sup>f</sup>	505	546 <sup>a</sup> 522 <sup>f</sup>	208	219 <sup>f</sup>	171	158 <sup>a</sup> 146 <sup>f</sup>	358	454 <sup>a</sup> 439 <sup>f</sup>	713	829 <sup>a</sup> 751 <sup>f</sup>
$\text{PbTiO}_3$	PIB	142		438		628		311		181		628		833	
		81i	144i <sup>a</sup> 180i <sup>b</sup>	238	121 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>	422	497 <sup>a</sup> 450 <sup>b</sup>	186	230 <sup>b</sup>	136	104 <sup>a</sup> 70 <sup>b</sup>	323	410 <sup>a</sup> 415 <sup>b</sup>	615	673 <sup>a</sup> 610 <sup>b</sup>
$\text{CaTiO}_3$	PIB	121		471		699		250		248		676		896	
		86i	153i <sup>a</sup>	287	188 <sup>a</sup>	574	610 <sup>a</sup>	182		189	133 <sup>a</sup>	367	427 <sup>a</sup>	779	866 <sup>a</sup>
$\text{PbZrO}_3$	PIB	101		367		627		240		140		593		740	
		91i	131i <sup>a</sup> 140i <sup>b</sup>	217	63 <sup>a</sup> 170 <sup>b</sup>	485	586 <sup>a</sup> 600 <sup>b</sup>	151	30 <sup>b</sup>	101	90 <sup>a</sup>	283	310 <sup>a</sup>	611	720 <sup>b</sup>
$\text{BaZrO}_3$	PIB	100		360		611		230		147		580		729	
		64i	95 <sup>a</sup>	227	193 <sup>a</sup>	484	514 <sup>a</sup>	163		117		294		620	
$\text{NaNbO}_3$	PIB	165		456		806		298		210		722		931	
		73	152i <sup>a</sup>	249	115 <sup>a</sup>	634	556 <sup>a</sup>	166		170	101 <sup>a</sup>	319	379 <sup>a</sup>	883	928 <sup>a</sup>
$\text{KNbO}_3$	PIB	208		527		777		341		226		727		997	
		61	143i <sup>c</sup> 137i <sup>d</sup>	259	188 <sup>c</sup> 171 <sup>d</sup>	623	506 <sup>c</sup> 482 <sup>d</sup>	147		197	183 <sup>c</sup> 166 <sup>d</sup>	312	407 <sup>c</sup> 404 <sup>d</sup>	861	899 <sup>c</sup> 743 <sup>d</sup>

a — Методы псевдопотенциала и "замороженных" фононов (Zhong W, King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. Lett.* **72** 3618 (1994))b — Методы псевдопотенциала и линейного отклика (Ghosez Ph et al. *Phys. Rev. B* **60** 836 (1999))c — Приближение Хартри–Фока (Fu L et al. *Phys. Rev. B* **57** 6967 (1998))d — LAPW (Yu R, Wang C-Z, Krakauer H *Ferroelectrics* **164** 161 (1995))e — LMTO и метод "замороженных" фононов (Postnikov A V, Neumann T, Borstel G *Ferroelectrics* **164** 101 (1995))f — LAPW (Lasota C et al. *Ferroelectrics* **194** 109 (1997))

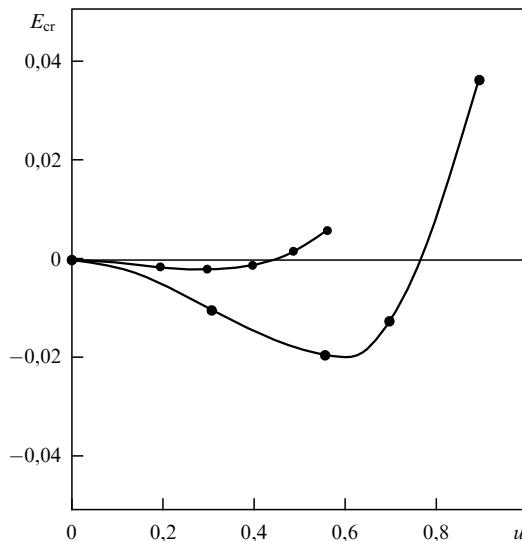


Рис. 3. Зависимость энергии кристалла  $\text{BaTiO}_3$  от амплитуды смещения ионов в сегнетоэлектрической фазе (энергия отсчитывается от величины  $E_{\text{cr}}$  в кубической фазе). Большие и малые кружки — расчет соответственно без учета квадрупольных искажений электронной плотности иона  $\text{O}$  и с их учетом.

поля в направлении на ион  $B$  почти на порядок превосходит его значение в перпендикулярном направлении. Это, в свою очередь, ведет к резкой анизотропии поляризации иона кислорода в кристалле, а также, в соответствии с формулой (3.66) для эффективного заряда, к увеличению именно заряда на  $B$  и  $Z_{\parallel}^*(\text{O})$ . Отметим, что существенный для этого явления матричный элемент  $\gamma_{ii'}$  с индексом  $i$ , отвечающим иону  $B$ , и  $i'$  — иону  $\text{O}$ , имеет величину  $\gamma_{\text{BO}} \approx 30$ , а это почти на порядок превосходит коэффициент локального поля в бинарных кристаллах, равный  $4\pi/3$ . Само же существование нелоренцевских поправок и их численные значения полностью определяются кристаллической структурой перовскитных кристаллов.

В искаженной сегнетоэлектрической фазе, как показали расчеты, проведенные в [52] для кристалла  $\text{BaTiO}_3$ , величины смещений ионов из положений равновесия кубической фазы хорошо согласуются с экспериментальными данными только при учете как дипольных, так и квадрупольных искажений электронной плотности ионов кислорода. Учет же только дипольных искажений переоценивает смещения ионов вдвое и почти на порядок завышает уменьшение полной энергии в сегнетоэлектрической фазе, как показано на рис. 3.

Кроме сегнетоэлектрической нестабильности кристаллической решетки, в вычисленных спектрах колебаний во многих оксидах со структурой перовскита имеются и другие нестабильные моды. Собственные векторы этих мод соответствуют "повороту" октаэдра  $\text{BO}_6$ , что также хорошо согласуется с результатами других расчетов и с экспериментальными данными. В неустойчивости кристалла со структурой перовскита по отношению к модам колебаний, принадлежащим граничным точкам зоны Бриллюэна, дипольные взаимодействия уже не являются определяющими, и соответствующие мягкие моды колебаний появляются даже при учете только деформационных искажений электронной плотности ионов (РИВ-модель). Так, в работе [71] в рамках РИВ-модели были исследованы два типа нестабильности решетки структуры перовскита в кристалле  $\text{BaBiO}_3$ .

Первый тип нестабильности связан с "поворотом" октаэдра  $\text{BiO}_6$  относительно кристаллографических осей [110] и [111]. Второй тип нестабильности связан с так называемой breathing-модой ("дыхательной" модой) октаэдров  $\text{BiO}_6$ . Эта мода характеризуется тем, что происходит сжатие или расширение кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  относительно иона висмута. Обычно эта неустойчивость в  $\text{BaBiO}_3$  связывалась с наличием в этом соединении ионов висмута с разной валентностью —  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$ , поскольку считалось, что ион  $\text{Bi}^{4+}$  является нестабильным. Соответственно, из-за кулоновского взаимодействия кислородный октаэдр вокруг иона  $\text{Bi}^{5+}$  сжимается, а вокруг иона  $\text{Bi}^{3+}$  расширяется. Сам же структурный переход обусловлен упорядочением ионов  $\text{Bi}^{5+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ .

Наши исследования показали, что "дыхательная" неустойчивость в  $\text{BaBiO}_3$  имеет гораздо более сложную природу. Во-первых, мы не обнаружили в этом кристалле динамической нестабильности иона  $\text{Bi}^{4+}$  самого по себе. Во-вторых, "дыхательная" мода колебаний сама по себе тоже не является динамически неустойчивой. Неустойчивость появляется при одновременном учете breathing-моды и переноса заряда с одного иона висмута на другой, так что возникают ионы  $\text{Bi}^{4+\delta}$  и  $\text{Bi}^{4-\delta}$ . При этом важно, что величина переноса заряда  $\delta$  существенно меньше 1. Проведенный нами анализ зарядовой неустойчивости ионов  $\text{Bi}^{4+}$  показывает, что вообще так называемая промежуточная, или переменная, валентность (т.е. существование в кристалле ионов одного и того же элемента с разной валентностью, причем отличающейся на целое число электронов) требует серьезных дополнительных исследований.

В галогенных соединениях со структурой перовскита  $ABX_3$ , где  $A$  — щелочной металл,  $B$  — двухвалентный металл, а  $X$  — F, Cl или Br, нестабильность кристаллической решетки, как правило, связана не с полярными модами, а с модами колебаний, принадлежащих граничным точкам зоны Бриллюэна. Вычисление частот колебаний решетки для ряда галогенных соединений было выполнено в серии работ Бойера с соавторами [72, 73] в рамках модели "жесткого" иона. Во всех исследованных в этих работах соединениях (более 60-ти) в вычисленных спектрах колебаний имеются мнимые частоты, что свидетельствует о структурной нестабильности кубической фазы в этих кристаллах. Почти во всех соединениях (за исключением  $AMgF_3$ ) имеется ветвь мнимых частот между точками R и M зоны Бриллюэна, и в большинстве из них имеются нестабильные моды в точке X и ее окрестности. В ряде кристаллов (например, в  $\text{NaCaBr}_3$ ,  $\text{LiBeF}_3$  и др.) в вычисленных спектрах колебаний были найдены и нестабильные полярные моды. Результаты расчетов, выполненные в модели "жесткого" иона, в целом хорошо согласуются с экспериментами, в которых структурные фазовые переходы, связанные с нестабильностью мод колебаний, принадлежащих граничным точкам зоны Бриллюэна (R, M, X), наблюдаются практически для всех галогенных соединений со структурой перовскита, тогда как сегнетоэлектрические фазовые переходы в этих веществах, по-видимому, экспериментально не обнаружены.

Вычисление спектра колебаний решетки методом, изложенным в разделе 3, для кристаллов  $BF_3$ , где  $B$  — трехвалентный металл, также принадлежащих к семейству перовскитов, но имеющих структуру типа  $\text{ReO}_3$ , в

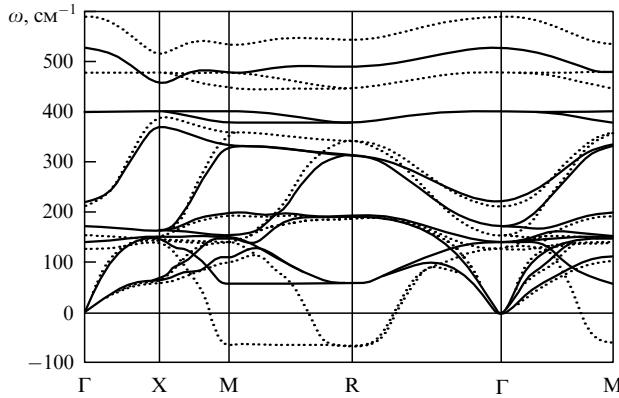


Рис. 4. Вычисленные дисперсионные кривые  $\omega(\mathbf{q})$  для кристалла  $\text{ScF}_3$  [75]. Сплошные линии — расчет при нормальном давлении, точки — расчет при давлении  $p = 6 \text{ ГПа}$ .

которой позиция металла в кубооктаэдрическом окружении вакантна, было проведено в работах [74, 75]. Было показано, что при нормальном давлении в спектре частот колебаний решетки мягкие моды отсутствуют, т.е. кубическая структура этих соединений остается стабильной вплоть до  $T = 0$ . Экспериментально в кристаллах  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$  и  $\text{InF}_3$  наблюдается структурный фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу, связанный с конденсацией трехкратно вырожденной моды  $R_{25}$ , принадлежащей граничной точке (111) зоны Бриллюэна. В работе [74] было высказано предположение, что структурная нестабильность в этих соединениях связана с дефектностью структуры, когда часть ионов металла занимает вакантные в идеальной структуре кубооктаэдрические позиции. Это предположение в какой-то степени оправдано тем фактом, что в изоморфном соединении  $\text{ScF}_3$  при нормальном давлении никаких структурных фазовых переходов вплоть до гелиевых температур экспериментально не наблюдается [75]. Однако в вычисленных спектрах колебаний решетки всех кристаллов  $AF_3$  имеется почти бездисперсионная ветвь колебаний между точками R и M зоны Бриллюэна с аномально низким ( $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ ) значением энергии. В качестве примера на рис. 4 показан вычисленный спектр кристалла  $\text{ScF}_3$  при  $p \approx 0$  и  $p = 6 \text{ ГПа}$ . Частоты колебаний ветви M—R спектра уменьшаются при приложении к кристаллу гидростатического давления, и при некотором значении давления кубическая фаза кристалла  $\text{ScF}_3$  становится неустойчивой. Действительно, в экспериментальном исследовании частот колебаний кристалла  $\text{ScF}_3$  методом комбинационного (рамановского) рассеяния света [75] был обнаружен структурный фазовый переход, индуцированный гидростатическим давлением. При нормальном давлении из-за кубической симметрии кристалла нет частот, активных в комбинационном рассеянии света (раман-активных) (рис. 5), а при приложении давления  $p$  больше 0,7 ГПа появляются соответствующие спектральные линии. Вычисленные значения предельных частот колебаний решетки при  $q = 0$  в предполагаемой искаженной ромбоэдрической фазе с симметрией  $R\bar{3}c$  и с двумя молекулами в элементарной ячейке удовлетворительно согласуются с измеренными величинами, как видно из табл. 3.

Учет дипольных и квадрупольных искажений электронной плотности ионов необходим не только при

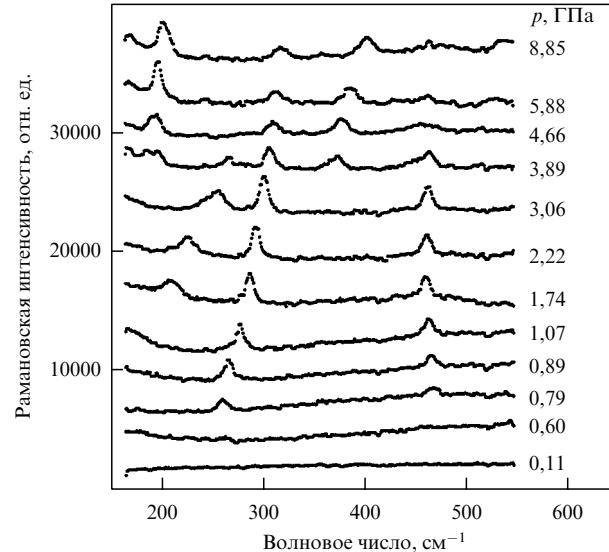


Рис. 5. Экспериментальные спектры рамановского рассеяния в  $\text{ScF}_3$ , измеренные в интервале давлений  $p$  от 0,11 до 8,85 ГПа.

Таблица 3. Значения частот колебаний в ромбоэдрической фазе  $\text{ScF}_3$ . В скобках приведены экспериментально измеренные значения частот

Ромбоэдрическая фаза	
Симметрия колебания	Частота, $\text{см}^{-1}$
$A_{2u}$	557
$E_u$	442
$A_{2u}$	210
$E_u$	164
$A_{1u}$	148
$E_u$	132
$A_{2g}$	513
$A_{1u}$	327
$E_u$	330
$E_g$	412 (465)
$A_{2g}$	190
$E_g$	198 (260)
$A_{1g}$	79 (180)
$E_g$	34

расчете спектров колебаний кристаллов, но и при вычислении их структурных свойств. В частности, в трехатомных соединениях  $MX_2$  ( $M$  — двухвалентный металл,  $X$  — галоген) и диоксидах четырехвалентных металлов (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) дипольные и квадрупольные искажения электронных оболочек ионов, как было показано в работах [76, 77], играют определяющую роль в стабилизации основного состояния той или иной структуры среди нескольких близких по энергии политипов. Так, в случае кристалла  $\text{ZrO}_2$  в работе [63] было показано, что наблюдаемая экспериментально моноклинная структура становится энергетически выгодной только при учете поляризационной энергии, связанной как с дипольными, так и с квадрупольными искажениями электронной плотности ионов, тогда как в РВ-модели в  $\text{ZrO}_2$  при нормальных давлениях наиболее выгодной оказывается кубическая структура типа флюорита [78]. В работах [76, 77] расчет энергий разных структур проведен в рамках полуэмпирической модели ионного кристалла с использованием подгоночных параметров, число которых становится большим при учете квадрупольных искажений электронных плотностей ионов.

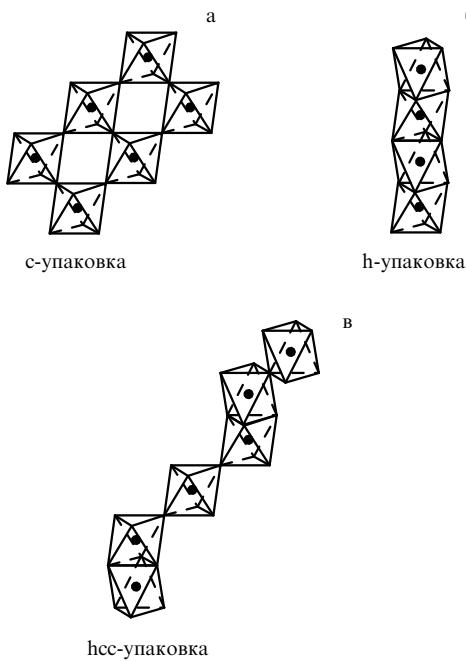


Рис. 6. Расположение октаэдров в различных политипах  $ABX_3$ .

Поскольку рассматриваемый здесь подход к вычислению свойств ионных кристаллов неэмпирический, мы более подробно обсудим влияние поляризационной энергии на стабильность того или иного структурного политипа на примере соединений  $ABX_3$  ( $A, B$  — металлы,  $X$  — галоген или кислород). Большинство оксидных соединений этой группы, за некоторыми исключениями ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  и т.п.), обладают структурой перовскита. В этой структуре кубическая фаза, как правило, оказывается неустойчивой по отношению к той или иной моде колебаний кристаллической решетки. Эта неустойчивость в соединениях  $ABO_3$  будет обсуждаться ниже.

Химические соединения  $ABX_3$ , где  $X$  — галоген, могут кристаллизоваться в разных политипах, отличающихся друг от друга разной упаковкой октаэдров  $BX_6$  в структуре. Наиболее часто встречающиеся политипы в этих соединениях — это структура перовскита (c-упаковка), где октаэдры  $BX_6$  соединены вершинами, двухслойная гексагональная структура (h-упаковка), в которой октаэдры  $BX_6$  соединяются гранями, и шестислойная гексагональная структура (hcc-упаковка). Последняя представляет собой смесь с и h упаковок (рис. 6). Стабилизация той или иной из этих трех структур при замещении ионов галогена исследована недавно в работе авторов [79] на примере соединений  $\text{RbMn}X_3$  ( $X$  — F, Cl, Br) с помощью описанного в предыдущем разделе метода вычисления структурных и динамических свойств ионных кристаллов. Энергии трех структур для  $\text{RbMn}X_3$  вычислялись по формуле (3.6). Величины дипольных и квадрупольных моментов на ионах определялись из условия минимума полной энергии кристалла:

$$\frac{\partial E^{\text{cr}}}{\partial \mathbf{d}_{\text{ion}}} = 0, \quad \frac{\partial E^{\text{cr}}}{\partial \mathbf{Q}_{\text{ion}}} = 0. \quad (4.1)$$

С точки зрения модели "жестких" ионов, образование гексагональных структур в соединениях  $ABX_3$  энергетически невыгодно, поскольку при упаковках, в которых

октаэдры  $BX_6$  соединены между собой гранями, ионы  $B$  сильно сближаются, что приводит к проигрышу в энергии Маделунга по сравнению со структурой перовскита. Короткодействующие же сферически-симметричные ион-ионные взаимодействия при этом практически не меняются. Гексагональные структуры могут стабилизироваться только энергией поляризации, которая возникает за счет появления в таких структурах наведенных дипольных и квадрупольных моментов на ионах. При этом важную роль играет конкуренция дальнодействующих кулоновских взаимодействий точечными мультипольями и короткодействующих взаимодействий между протяженными мультипольями. В частном случае идеальных структур выполняются следующие соотношения между параметрами элементарных ячеек рассматриваемых структур:

$$\text{c-упаковка: } a_c = b_c = c_c = a_0 \sqrt{2},$$

$$\text{h-упаковка: } a_h = b_h = 2a_0, \quad c_h = 2a_0 \frac{\sqrt{6}}{3},$$

$$\text{hcc-упаковка: } a_h = b_h = 2a_0, \quad c_h = 2a_0 \sqrt{6},$$

и октаэдры  $BX_6$  являются правильными. Для таких структур учет в полной энергии кристалла только дальнодействующих кулоновских взаимодействий между точечными мультипольями приводит к тому, что для всех соединений  $ABX_3$ , в том числе и оксидных, двухслойная гексагональная упаковка оказывается энергетически более выгодной по сравнению со структурой перовскита и шестислойной гексагональной упаковкой. Полный учет диполь-дипольных взаимодействий в случае идеальных структур приводит к энергетической выгодности структуры перовскита для всех рассмотренных в [79] соединений, хотя разница полных энергий между структурой перовскита и гексагональными структурами заметно уменьшается с увеличением дипольной поляризуемости иона  $X$  (табл. 4).

При релаксации ионов в гексагональных структурах к своим положениям равновесия (в h-упаковке у иона  $X$  есть одна свободная координата, а в hcc-упаковке имеется пять свободных координат ионов) и при учете деформационных, дипольных и квадрупольных искажений электронной плотности ионов разные вклады в полную энергию кристалла перераспределяются. Энергии рассматриваемых структур с сильно поляризуемыми ионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) сближаются, и стабилизация той или иной структуры определяется тонким балансом конкурирующих между собой различных вкладов. В результате в работе [79] было получено, в соответствии с экспериментальными данными, что в кристалле  $\text{RbMnF}_3$  при нормальном давлении стабильна структура перовскита, которая остается стабильной и при приложении гидростатического давления. В кристаллах же  $\text{RbMnCl}_3$  и  $\text{RbMnBr}_3$  энергетически более выгодной оказывается структура с шестислойной гексагональной упаковкой, причем в  $\text{RbMnCl}_3$  эта структура стабилизируется квадруполь-квадрупольными взаимодействиями (см. табл. 4). При воздействии гидростатического давления кристалл  $\text{RbMnCl}_3$  при давлениях выше 11 кбар переходит в структуру перовскита, что очень хорошо согласуется с экспериментальной величиной давления этого перехода — 7 кбар [80].

**Таблица 4.** Вычисленные значения (на одну молекулу) полных энергий  $E_{\text{tot}} = E - E_{\text{self}}$  и отдельных вкладов для идеальных (I) и релаксированных (R) структур

		RbMnF <sub>3</sub> $a_0 = 3,11 \text{ \AA}$			RbMnCl <sub>3</sub> $a_0 = 3,63 \text{ \AA}$			RbMnBr <sub>3</sub> $a_0 = 3,85 \text{ \AA}$		
		c	h	hcc	c	h	hcc	c	h	hcc
$E^c$	I	-40,5623	-37,6163	-39,6310	-34,6722	-32,1426	-33,8919	-32,6861	-30,3322	-32,0129
	R	-40,5623	-39,1902	-40,3444	-34,6722	-32,6301	-33,8317	-32,6861	-29,0245	-31,3275
$E^s$	I	3,7548	3,8042	3,7675	2,9107	2,8909	2,8898	2,4462	2,4549	2,4604
	R	3,7548	5,0400	3,9007	2,9107	3,1097	2,8239	2,4462	1,9673	2,4971
$E_{d-d}^c$	I	0,0	-2,4809	-0,7853	0,0	-4,0991	-1,3888	0,0	-4,2000	-1,4459
	R	0,0	-2,4313	-0,2443	0,0	-4,1234	-0,8318	0,0	-4,4966	-1,3753
$\tilde{E}$	I	-36,8075	-36,2930	-36,6488	-31,7615	-33,3508	-32,3969	-30,2399	-32,0773	-30,9984
$E_{d-d}^s$	I	0,0	1,8489	0,6014	0,0	2,9942	1,0591	0,0	3,0232	1,0873
	R	0,0	2,0824	0,1405	0,0	2,8193	0,1261	0,0	1,8115	-0,1070
$E_{q-q}^c$	I	-0,2286	-0,1249	-0,1963	-0,6357	-0,2520	-0,5269	-0,7159	-0,2804	-0,5950
	R	-0,2286	-0,1247	-0,2044	-0,6357	-0,1133	-0,4500	-0,7159	-0,03979	-0,4177
$E_{q-q}^s$	I	0,2146	0,1049	0,1803	0,6341	0,2409	0,5225	0,6952	0,2747	0,5850
	R	0,2146	0,1167	0,1870	0,6341	0,0778	0,4072	0,6952	-0,2429	0,2511
$E_{d-q}^c$	I	0,0	-0,0697	-0,0211	0,0	-0,1791	-0,1318	0,0	-0,2020	-0,1706
	R	0,0	-0,0812	-0,0095	0,0	-0,1207	-0,0850	0,0	-0,1175	-0,1515
$E_{d-q}^s$	I	0,0	0,0568	0,0185	0,0	0,1547	0,1247	0,0	0,1865	0,1692
	R	0,0	0,0748	0,0073	0,0	0,1046	0,0563	0,0	0,0061	0,0591
$E_{\text{tot}}$	I	-36,8215	-34,4770	-36,0660	-31,7631	-30,3921	-31,3433	-30,2606	-29,0753	-29,9197
	R	-36,8215	-34,5136	-36,5671	-31,7631	-30,8761	-31,7850	-30,2606	-30,1364	-30,5716

*Примечание.*  $E^c$  — энергия Маделунга,  $E^s$  — энергия короткодействующих сферически-симметричных ион-ионных взаимодействий.  $E_{d-d}^c, E_{q-q}^c, E_{d-q}^c$  — энергии дальнодействующих диполь-дипольных, квадруполь-квадрупольных и диполь-квадрупольных взаимодействий.  $E_{d-d}^s, E_{q-q}^s, E_{d-q}^s$  — короткодействующие части этих взаимодействий, соответственно.  $E = E^c + E^s + E_{d-d}^c$ .

## 5. Использование модели поляризуемых ионов для расчета структурных фазовых переходов

Вычисления равновесных физических свойств, диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и спектра частот колебаний кристаллической решетки ионных кристаллов по формулам, приведенным в разделе 2, проводятся при нулевой температуре. Структурные, в том числе сегнетоэлектрический и антисегнетоэлектрический, фазовые переходы появляются при изменении температуры, и многие физические свойства ионных кристаллов в области фазовых переходов сильно зависят от температуры.

Одним из подходов к вычислению свойств ионных кристаллов при конечных температурах, в том числе к исследованию структурных переходов, является использование методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Например, в работе Гонга и Коэна [81] методом молекулярной динамики исследовано температурное поведение конечного кластера PbTiO<sub>3</sub> с использованием модели PIB+, как ее называли авторы. В этой модели, как и в PIB-модели, не учитывается дипольная поляризумость ионов, но авторы ввели дополнительные поправки к парному взаимодействию, определяемые из сравнения полной энергии кристалла, вычисленной в PIB-модели и

методом LAPW. По мнению авторов [81], таким образом они неявно учли поляризуемость ионов и ковалентность. В результате исследования кластеров PbTiO<sub>3</sub> размерами 1295 и 1315 частиц методом молекулярной динамики в [81] было получено, что в свободном состоянии, в соответствии с экспериментом, малые кластеры PbTiO<sub>3</sub> не переходят в сегнетоэлектрическое состояние и что исключение деполяризующего поля приводит к нестабильности сегнетоэлектрического состояния кластера в противоречии с экспериментом.

Метод молекулярной динамики был использован также в работе [82] для изучения структурных переходов в Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>. Короткодействующие силы между ионами были вычислены в рамках модели Кима–Гордона [39]. Было показано, что для правильного описания структурных свойств Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> необходимо включение в расчеты дипольных моментов на ионах. Дипольные моменты были вычислены феноменологически в модели оболочек, и их величины определялись скорее путем подгонки, чем в рамках вариационных схем с минимизацией энергии.

Существенным недостатком прямых (т.е. с использованием полного многочастичного гамильтонiana) методов молекулярной динамики и Монте-Карло является то, что вычисления этими методами, особенно для больших систем, очень громоздки. Более плодотвор-

ным и очень успешным подходом к вычислению температур фазовых переходов и термодинамических свойств кристаллов в области фазового перехода является подход с использованием эффективного гамильтониана [83–86]. Суть этого метода заключается в том, что для вычисления термодинамических свойств кристалла используются только существенные степени свободы. В качестве этих степеней свободы выбираются координаты локальных мод, относящихся к мягким модам колебаний кристаллической решетки. Таким образом, из полного гамильтониана кристалла только небольшая часть степеней свободы используется в вычислении свободной энергии. Параметры эффективного гамильтониана при этом определяются из вычисления полной энергии кристалла, упругих констант и спектра колебаний кристаллической решетки. Методом эффективного гамильтониана были вычислены температуры фазовых переходов и поведение термодинамических свойств в области фазового перехода для нескольких окислов со структурой перовскита, испытывающих сегнетоэлектрические ( $\text{PbTiO}_3$  [83],  $\text{BaTiO}_3$  [85]) и структурные ( $\text{SrTiO}_3$  [86]) фазовые переходы. В работах [83, 84, 86] полная энергия и частоты колебаний решетки вычислялись методом функционала плотности в псевдопотенциальном подходе. Подобным же методом вычислялись и свойства сегнетоэлектрика  $\text{GeTe}$  в [84].

В этих работах при построении эффективного гамильтониана для описания термодинамики сегнетоэлектриков был допущен целый ряд неточностей. Прежде всего, в такой гамильтониане должно быть включено дальнодействующее диполь-дипольное взаимодействие, которое, как хорошо известно, и есть причина существования сегнетоэлектрического перехода в перовскитах. В работах [83, 86] вклад диполь-дипольного взаимодействия был записан в форме, полученной Маханом [57] для взаимодействия двух посторонних диполей в кристалле с точечными поляризуемыми ионами. Вклад от этого взаимодействия в энергию решетки имеет вид [85]

$$E^{\text{dip}}\{\mathbf{u}\} = \frac{Z_{\text{eff}}^2}{\epsilon_\infty} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j - 3(\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i)(\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)}{R_{ij}^3}. \quad (5.1)$$

Здесь  $\mathbf{u}_i$  — амплитуда оптической моды колебаний в  $i$ -й ячейке,  $\mathbf{R}_{ij}$  — равновесное межионное расстояние и  $Z_{\text{eff}}$  — эффективный заряд моды колебаний. Легко убедиться [87], что вклад от  $E^{\text{dip}}\{\mathbf{u}\}$  в динамическую матрицу колебаний при импульсе фона  $q \rightarrow 0$  можно записать как

$$\Phi_{ij}(q \rightarrow 0) = \frac{4\pi Z_{\text{eff}}^2}{v_0} \left[ \frac{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}{q^2 \epsilon_\infty} - \frac{\delta_{ij}}{3\epsilon_\infty} \right]. \quad (5.2)$$

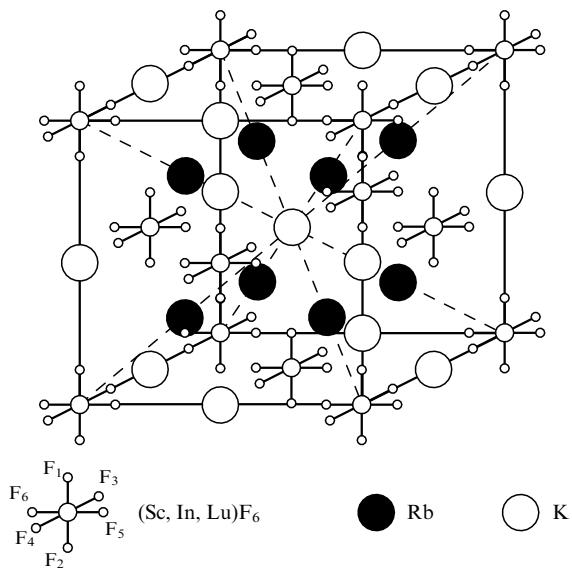
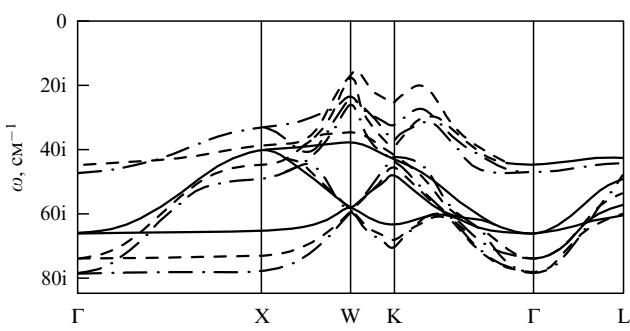
Первое слагаемое в правой части уравнения (5.2) дает вклад только в продольные моды, и оно несущественно при построении эффективного гамильтониана. Второе слагаемое и есть вклад диполь-дипольного взаимодействия в поперечную моду колебаний, приводящий к ее смягчению и обращению в нуль в точке фазового перехода. Как было подробно показано в работе Квятковского [87] (см. также обзор [16]) реально в кристаллах с поляризуемыми ионами вклад диполь-дипольного взаимодействия в оптические моды колебаний не описывается формулой (5.2), а имеет вид

$$\Phi_{ij}(q \rightarrow 0) = \frac{4\pi Z_{\text{eff}}^2}{v_0} \left[ \frac{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}{q^2 \epsilon_\infty} - \frac{\delta_{ij}}{\epsilon_\infty + 2} \right]. \quad (5.3)$$

Таким образом, эффективный гамильтониан, предложенный в работе [85], в  $(\epsilon_\infty + 2)/3\epsilon_\infty$  раз занижает отрицательный по знаку вклад диполь-дипольного взаимодействия в поперечную оптическую моду колебаний. Это занижение в какой-то мере было скомпенсировано в работе [85] соответствующим уменьшением короткодействующих сил отталкивания, поскольку они вычислялись из равенства сумм вкладов короткодействующих и дипольных сил в значение оптической моды колебаний при  $q \neq 0$ , вычисленной из первых принципов без какого-либо разделения вкладов на короткодействующие и дальнодействующие взаимодействия. Эта же процедура подгонки короткодействующих сил отталкивания привела авторов работы [85] к совершенно неверному выводу о том, что критическая температура  $T_c$  сегнетоэлектрического перехода очень слабо зависит от величины эффективного заряда Борна. Они получили, что при изменении  $Z_{\text{eff}}$  в два раза  $T_c$  меняется лишь на 10 %. Делая этот вывод, авторы не учли, что в рамках своей процедуры разделения вкладов они, изменяя в два раза  $Z_{\text{eff}}$ , изменяли соответственно и величину короткодействующих сил отталкивания. Неудивительно поэтому, что  $T_c$  почти не изменилась. В качестве курьеза можно отметить, что авторы работы [84] вычислили термодинамические свойства сегнетоэлектрика  $\text{GeTe}$ , вообще не вводя диполь-дипольное взаимодействие в эффективный гамильтониан.

В излагаемых ниже работах нашей группы изучались структурные переходы, обусловленные нестабильностью мод колебаний при  $q \neq 0$ , когда проблема корректного учета диполь-дипольного взаимодействия решается гораздо проще, чем в случае  $q = 0$ .

Мы здесь рассмотрим применение метода эффективного гамильтониана для расчета температур перехода и термодинамических свойств ионных кристаллов с использованием формул раздела 3 для вычисления полной энергии и частот колебаний решетки на примере кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  ( $B^{3+}$  — Sc, In, Lu) со структурой эльласолита, испытывающих структурный переход из кубической в тетрагональную фазу [88–90]. Изоморфные кристаллы  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  в высокотемпературной фазе принадлежат пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  с десятью атомами в элементарной ячейке (рис. 7). При понижении температуры эти кристаллы испытывают фазовый переход без изменения объема элементарной ячейки в тетрагональную фазу с пространственной группой  $I4/m$ . Равновесный объем, диэлектрическая проницаемость, динамические заряды Борна и полный спектр колебаний решетки этих кристаллов был вычислен в работах [88–90]. В спектре колебаний всех трех кристаллов были найдены мягкие моды колебаний, причем эти моды занимают весь объем фазового пространства. Низкоэнергетические и мягкие фононы этих кристаллов показаны на рис. 8. Как можно видеть из этого рисунка наиболее нестабильными являются моды, принадлежащие ветви колебаний между точками  $\Gamma$  ( $\mathbf{q} = 0, 0, 0$ ) и  $X$  ( $\mathbf{q} = 2\pi/a_0, 0, 0$ ) зоны Бриллюэна. В точке  $\Gamma$  мода  $T_{1g}$  этой ветви трехкратно вырождена, а в направлениях  $\Gamma-X$ ,  $\Gamma-Y$ ,  $\Gamma-Z$ , включая граничные точки, низколежащие моды не вырождены. Трехкратно вырожденной моде при  $q = 0$  и невырожденным модам в направлениях  $\Gamma-X$ ,  $\Gamma-Y$ ,  $\Gamma-Z$  соответствуют колебания, в которых смещаются ионы фтора, и их смещения  $v_k^F$  в этих модах связаны следующими

Рис. 7. Структура кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KBF}_6$ .Рис. 8. Вычисленная низкоэнергетическая часть спектра  $\omega(\mathbf{q})$  для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KBF}_6$ . Сплошная линия —  $B = \text{Sc}$ , штриховая линия —  $B = \text{In}$ , штрихпунктирная линия —  $B = \text{Lu}$ .

соотношениями:

$$\begin{aligned} -v_{1y}^F &= v_{2y}^F = v_{5z}^F = -v_{6z}^F, \\ \text{T}_{1g}: \quad -v_{1x}^F &= v_{2x}^F = -v_{3z}^F = v_{4z}^F, \\ -v_{3y}^F &= v_{4y}^F = -v_{5x}^F = v_{6x}^F, \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \text{X}_3: \quad -v_{1y}^F &= v_{2y}^F = v_{5z}^F = -v_{6z}^F, \\ \text{Y}_3: \quad -v_{1x}^F &= v_{2x}^F = -v_{3z}^F = v_{4z}^F, \\ \text{Z}_3: \quad -v_{3y}^F &= v_{4y}^F = -v_{5x}^F = v_{6x}^F. \end{aligned}$$

Эти смещения ионов фтора приводят к "повороту" октаэдра  $\text{BF}_6$ .

При записи модельного гамильтониана мы используем приближение локальных мод, в котором будут учитываться только степени свободы, связанные с модами (5.4), предполагая, что остальные степени сво-

боды оказываются несущественными при структурном фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу. Таким образом, для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KBF}_6$  локальная мода имеет вид

$$S_\alpha = \frac{1}{a_0} \sum_k \xi_{\alpha k} v_k^F, \quad (5.5)$$

где  $\alpha = x, y, z$ ,  $v_k^F$  — амплитуда смещения  $k$ -го атома F из (5.4),  $\xi_{\alpha k}$  — собственные векторы моды колебаний решетки (табл. 5),  $a_0 = 16,26$  а.е. — расчетный параметр решетки в кубической фазе. Локальная мода ( $S_x, S_y, S_z$ ) под действием операций симметрии высокосимметричной кубической фазы преобразуется как псевдовектор.

Здесь следует отметить, что локальная мода, отвечающая "повороту" октаэдра использовалась при построении модельного гамильтониана для описания структурного фазового перехода в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  со структурой перовскита [86]. Однако в структуре перовскита октаэдр  $\text{SrO}_6$  не выделен как структурная единица, каждый кислород принадлежит двум соседним октаэдрам, и при записи эффективного гамильтониана с такой локальной модой делаются дополнительные, несколько искусственные предположения [86]. В рассматриваемом случае кристаллов со структурой эльпасолита такой проблемы не возникает, так как в этой структуре октаэдр  $\text{B}^{3+}\text{F}_6$  принадлежит одной элементарной ячейке. Также важно отметить, что локальная мода (5.5) не является полярной, т.е. в колебаниях не возникает дипольных моментов, и при записи модельного гамильтониана нет необходимости учитывать дальнодействующие диполь-дипольные взаимодействия.

Таким образом, для описания структурного фазового перехода  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  записывается эффективный гамильтониан по следующей схеме. Трехкомпонентная локальная мода (псевдовектор) помещается в узлы кубической гранецентрированной решетки. Для простоты в эффективный гамильтониан включены ангармонические члены только для одноузельного потенциала. При этом учитываются все члены второго и четвертого порядка и часть анизотропных членов шестого порядка. Парные взаимодействия между локальными модами на разных узлах решетки учитываются только в пределах первой и второй координационных сфер. И, наконец, учитывается взаимодействие локальной моды с однородными по решетке упругими деформациями.

Тогда микроскопический модельный гамильтониан, с учетом трансформационных свойств локальной моды и ГЦК решетки при действии операций кубической симметрии, имеет следующий вид:

$$H = \sum_i (H_i^{\text{anh}} + H_i^{\text{SS}}) + H^{\text{Se}} + H^{\text{ee}},$$

$$\begin{aligned} H_i^{\text{anh}} = B(S_{ix}^4 + S_{iy}^4 + S_{iz}^4) + C(S_{ix}^2 S_{iy}^2 + S_{iy}^2 S_{iz}^2 + S_{iz}^2 S_{ix}^2) + \\ + D(S_{ix}^6 + S_{iy}^6 + S_{iz}^6), \end{aligned}$$

Таблица 5. Собственные векторы

	Rb1	Rb2	F1	F2	F3	F4	F5	F6	K	$\text{B}^{3+}$
$\xi_x$	0 0 0	0 0 0	0 -0,5 0	0 0,5 0	0 0 0	0 0 0	0 0,05	0 0 -0,5	0 0 0	0 0 0
$\xi_y$	0 0 0	0 0 0	-0,5 0 0	0,5 0 0	0 0 -0,5	0 0 0,5	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
$\xi_z$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 -0,5 0	0,05 0	-0,5 0 0	0,5 0 0	0 0 0	0 0 0

$$\begin{aligned}
H_i^{SS} = & S_{ix} \left[ AS_{ix} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(0,\pm 1,\pm 1)} S_x \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, \pm 1, 0 \\ \pm 1, 0, \pm 1 \end{array}\right)} S_x \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{ix} \left[ a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{x}) S_z \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{x}) S_y \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{iy} \left[ AS_{iy} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} S_y \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, \pm 1, 0 \\ 0, \pm 1, \pm 1 \end{array}\right)} S_y \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{iy} \left[ a_3 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{y}) S_z \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{y}) S_x \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{iz} \left[ AS_{iz} + a_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, \pm 1, 0)} S_z \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, 0, \pm 1 \\ 0, \pm 1, \pm 1 \end{array}\right)} S_z \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{iz} \left[ a_3 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{y}) S_x \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) + \right. \\
& + a_3 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, \pm 1)} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{z})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{x}) S_y \left( \mathbf{R}_i + \frac{a_0 \mathbf{d}}{2} \right) \left. \right] + \\
& + S_{ix} \left[ b_1 \sum_{\mathbf{d}=(\pm 1, 0, 0)} S_x(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + \right. \\
& + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} 0, \pm 1, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{array}\right)} S_x(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \left. \right] + \\
& + S_{iy} \left[ b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0, \pm 1, 0)} S_y(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + \right. \\
& + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, 0, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{array}\right)} S_y(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \left. \right] + \\
& + S_{iz} \left[ b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0, 0, \pm 1)} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + \right. \\
& + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, 0, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{array}\right)} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \left. \right]
\end{aligned}
\quad (5.6)$$

$$\begin{aligned}
& + S_{iz} \left[ b_1 \sum_{\mathbf{d}=(0, 0, \pm 1)} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) + \right. \\
& + b_2 \sum_{\mathbf{d}=\left(\begin{array}{c} \pm 1, 0, 0 \\ 0, 0, \pm 1 \end{array}\right)} S_z(\mathbf{R}_i + a_0 \mathbf{d}) \left. \right], \\
H^{Se} = & g_1(e_1 + e_2 + e_3) \sum_i (S_{ix}^2 + S_{iy}^2 + S_{iz}^2) + \\
& + g_2 \left[ (e_1 + e_2 - 2e_3) \sum_i (S_{ix}^2 + S_{iy}^2 - 2S_{iz}^2) + \right. \\
& \left. + 3(e_1 - e_2) \sum_i (S_{ix}^2 - S_{iy}^2) \right] + \\
& + g_3 \left( e_4 \sum_i S_{iy} S_{iz} + e_5 \sum_i S_{ix} S_{iz} + e_6 \sum_i S_{ix} S_{iy} \right), \\
H^{ee} = & C_{11}(e_1 + e_2 + e_3) + C_{12}(e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_3 e_1) + \\
& + C_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2).
\end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{R}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го узла кристаллической решетки,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  — единичные векторы вдоль осей декартовой системы координат,  $C_{ij}$  — упругие постоянные кристалла. Упругие деформации  $e_i$  даны в обозначениях Фогта:

$$\begin{aligned}
e_1 &= u_{11}, \quad e_2 = u_{22}, \quad e_3 = u_{33}, \\
e_4 &= 2u_{23}, \quad e_5 = 2u_{13}, \quad e_6 = 2u_{12}, \\
u_{2\beta} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right),
\end{aligned}$$

где  $u_\alpha$  — смещение вдоль оси  $x_\alpha$ .

Численные значения коэффициентов в эффективном гамильтониане (5.6) определяются из расчета полной энергии и динамики решетки кристалла, как указано выше в этом разделе.

Коэффициенты при членах второго порядка в (5.6) определялись из вычисленных собственных значений  $\lambda_i$  матрицы силовых постоянных с вектором  $\mathbf{q}$  в направлении [100] и из полных энергий  $E_i$  искаженных фаз для трех кристаллов (табл. 6).

Величины упругих постоянных  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  определялись из расчетных зависимостей частот продольных и поперечных акустических колебаний при малых  $q$  для трех симметричных направлений [001], [110], [111]. Вычисленные значения упругих констант  $C_{ij} = c_{ij}v_0$  кристалла  $\text{Rb}_2\text{KBF}_6$  ( $B = \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}$ ) представлены в табл. 7. Коэффициенты  $B$ ,  $C$ ,  $D$  перед ангармоническими членами одноузельного потенциала определялись из зависимос-

Таблица 6. Выражения для энергий искажения (в эВ)  $\Delta E_i = E_i - E_0 - E_{\text{anh}}$  некоторых фаз;  $\lambda_i$  — собственные значения силовой матрицы (в эВ)

		$\text{Rb}_2\text{KScF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KInF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$
$\Delta E_1; \lambda_1(\text{T}_{1g})$	$4a_1 + 8a_2 + 2b_1 + 4b_2 + A$	-22,12	-26,91	-27,88
$\Delta E_X; \lambda_2(\text{X}_2^+)$	$4a_1 - 8a_2 + 2b_1 + 4b_2 + A$	-21,68	-26,17	-28,04
$\mathbf{q} = \frac{\pi}{a_0}(1, 0, 0)$	$4a_1 - 2b_1 + 4b_2 + A$	-21,90	-21,17	-20,34
$\Delta E_1$	$-24a_3 - 6b_1 - 12b_2 + 3A$	-6,50	18,41	10,45
$\Delta E_{zx}$	$-4a_1 + 2b_1 + 4b_2 + A$	12,76	16,56	32,91

Таблица 7. Параметры эффективного гамильтониана (в эВ)

	Rb <sub>2</sub> KScF <sub>6</sub>	Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	Rb <sub>2</sub> KLuF <sub>6</sub>
Одноузельные			
<i>A</i>	4,10	3,09	13,82
<i>B</i>	$2,44 \times 10^3$	$1,40 \times 10^3$	$1,35 \times 10^3$
<i>C</i>	$2,63 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$2,21 \times 10^3$
<i>D</i>	$-40,70 \times 10^3$	$-0,73 \times 10^3$	$-1,16 \times 10^3$
Межузельные			
<i>a</i> <sub>1</sub>	-4,33	-5,39	-7,59
<i>a</i> <sub>2</sub>	-0,03	-0,05	0,10
<i>a</i> <sub>3</sub>	1,87	0,63	2,71
<i>b</i> <sub>1</sub>	-0,00	-1,35	-1,90
<i>b</i> <sub>2</sub>	-2,17	-1,35	-1,90
Коэффициенты связи с однородными деформациями			
<i>g</i> <sub>1</sub>	118,5	39,88	53,00
<i>g</i> <sub>2</sub>	-23,6	-15,92	-21,20
Упругие постоянные			
<i>C</i> <sub>11</sub>	50,0	53,6	68,6
<i>C</i> <sub>12</sub>	12,8	11,7	18,7
<i>C</i> <sub>44</sub>	18,2	9,5	3,4
Температура перехода			
<i>T</i> <sup>calc</sup> , K	250	550	660
<i>T</i> <sup>exp</sup> , K	252	283	360

тей полной энергии "зажатого" кристалла (т.е. с параметром решетки кубической фазы  $a_0 = 16,26, 16,72$  и  $16,67$  а.е. для Rb<sub>2</sub>KScF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> и Rb<sub>2</sub>KLuF<sub>6</sub>, соответственно) от угла "поворота" октаэдра BF<sub>6</sub> вокруг осей [001] ( $S_x = S_y = 0, S_z = |S|$ ), [110] ( $S_x = S_y = |S|, S_z = 0$ ), [111] ( $S_x = S_y = S_z = |S|$ ). Такая зависимость энергии от "поворота" октаэдра вокруг оси [100] для трех кристаллов показана, например, на рис. 9. Подогнанные методом наименьших квадратов значения коэффициентов *B*, *C*, *D* приведены в табл. 7. Так как при фазовом переходе Fm3m  $\rightarrow$  I4/m в тетрагональной фазе не возникают сдвиговые деформации, коэффициент *g*<sub>3</sub> в (5.6) не определялся. Коэффициенты *g*<sub>1</sub> и *g*<sub>2</sub> определены следующим образом. Вычислялась зависимость полной энергии "свободного" кристалла от угла "поворота" октаэдра вокруг оси [001] и для каждого значения угла энергия

минимизировалась по параметрам элементарной ячейки и по радиусам сфер Ватсона ионов. Далее из этой зависимости вычиталась зависимость полной энергии "зажатого" кристалла и к этой разнице энергий методом наименьших квадратов с уже определенными значениями упругих постоянных подгонялись коэффициенты *g*<sub>1</sub> и *g*<sub>2</sub>, значения которых приведены в табл. 7.

Построенный эффективный гамильтониан, несмотря на свою простоту, содержит много параметров, и вычисление свободной энергии и других термодинамических величин аналитически методами типа самосогласованного поля затруднительно. Поэтому для исследования термодинамических свойств системы с эффективным гамильтонианом (5.6) обычно применяется численный метод Монте-Карло (МК) [91]. В работах [89, 90] использовался классический метод МК с алгоритмом Метрополиса [91] для ГЦК решетки размера  $L \times L \times L$  с периодическими граничными условиями. В каждом узле решетки находится трехкомпонентный псевдовектор  $S_x, S_y, S_z$ . Вся решетка находится в поле однородных деформаций  $e_1, e_2, e_3$ . Методом МК исследовалось два случая: "зажатый" кристалл, т.е. без учета упругих деформаций ( $e_1 = e_2 = e_3 = 0$ ), и "свободный" кристалл, когда  $e_1, e_2, e_3$  вычислялись в МК-процессе. В первом случае один МК-шаг заключался в следующем. Последовательно на каждом узле решетки случайным образом выбиралось приращение компонент псевдовектора ( $S_{ix}, S_{iy}, S_{iz}$ ) и проверялась возможность принятия этого приращения. Для каждой температуры делалось 50000 шагов МК, а усреднение для нахождения термодинамических величин проводилось по последним 10000 шагам стандартным образом [91].

В случае "свободного" кристалла после каждого шага МК, описанного выше, делалась попытка дать приращение каждой компоненте тензора напряжений. Приращение выбиралось случайным образом из интервала  $[-0,03; 0,03]$ . Для каждой компоненты делалось 1000 попыток и по ним проводилось усреднение. Полученные средние значения компонент деформации и конфигурация псевдовекторов на данном шаге МК являлись начальными для следующего шага. В качестве стартовых температур брались как высокие (1500 K), так и низкие ( $\approx 50$  K) температуры. МК-процедура, стартующая с высоких температур, проводилась параллельно с двух начальных конфигураций, соответствующих высокосимметричной кубической фазе ( $S_{ix} = S_{iy} = S_{iz} = 0$ ) и искаченной тетрагональной фазе ( $S_{iz} = 0,08, S_{ix} = S_{iy} = 0$ ). При старте с низких температур выбиралась начальная конфигурация, соответствующая тетрагональной фазе. Расчет проводился для размера  $L = 10$  (4000 псевдовекторов). Для проверки были просчитаны несколько температур для решетки большего размера  $L = 20$  (32000 псевдовекторов). Результаты вычислений для решетки  $20 \times 20 \times 20$  практически не отличаются от результатов вычислений, выполненных на решетке  $10 \times 10 \times 10$ . В результате расчетов были определены температура фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу и температурные зависимости компонент псевдовектора  $S_{ix}, S_{iy}, S_{iz}$  и тензора деформаций  $e_1, e_2, e_3$ . Эти результаты приведены вместе с известными экспериментальными данными. Как видно из табл. 7 и рис. 10, 11, температуры фазовых переходов из кубической в тетрагональную фазу и температурное поведение параметра порядка и компонент тензора спонтанной дефор-

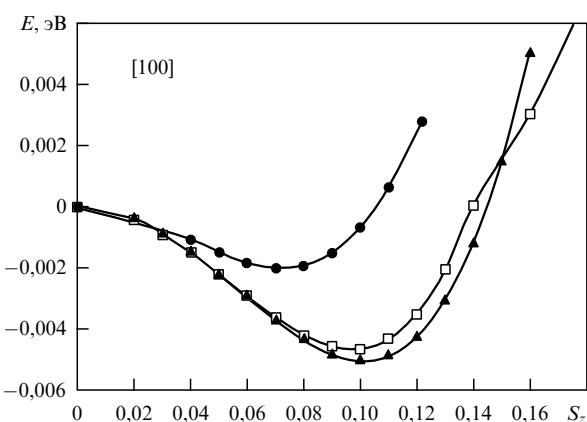
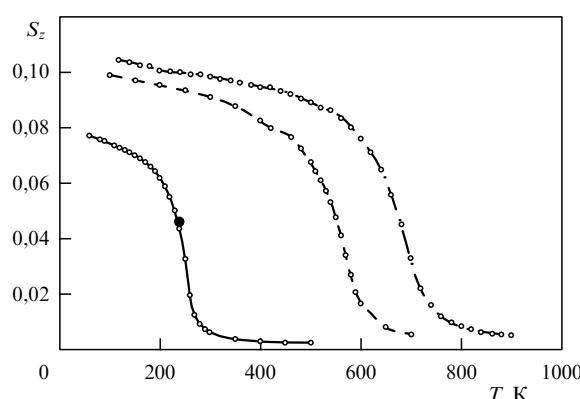


Рис. 9. Зависимость полной энергии кристаллов Rb<sub>2</sub>KBF<sub>6</sub> в тетрагональной фазе от угла "поворота" октаэдра BF<sub>6</sub> вокруг оси [100]: ● — *B* = Sc, □ — *B* = In, ▲ — *B* = Lu.



**Рис. 10.** Температурная зависимость параметра порядка в тетрагональной фазе кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KBF}_6$ : сплошная линия —  $B = \text{Sc}$ , штриховая линия —  $B = \text{In}$ , штрихпунктирная линия —  $B = \text{Lu}$ . Темным кружком показано экспериментальное значение  $S_z$  из данных по структуре  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  при  $T = 240$  К (Флеров И Н и др. *Material Sci. Engin.* **R24** 81 (1998)).

мации кристалла в искаженной фазе вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

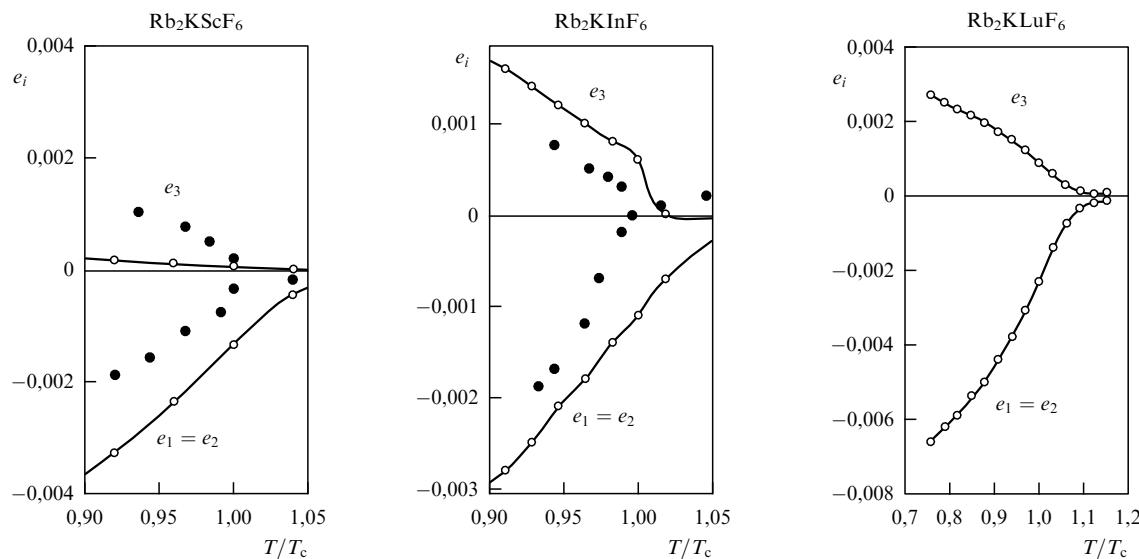
## 6. Заключение

Сформулируем теперь кратко некоторые выводы, вытекающие из представленного в настоящем обзоре обсуждения первопринципных расчетов физических свойств ионных кристаллов. Во-первых, в обзоре показано, что в рамках метода функционала электронной плотности существуют, по крайней мере, два альтернативных подхода к таким расчетам. Один из них, наиболее часто используемый, основан на представлении полной электронной плотности в кристалле как плотности системы невзаимодействующих электронов, находящихся в некотором самосогласованном потенциале. Электроны в данном подходе описываются блоховскими волновыми функциями, являющимися решениями уравнений Кона — Шэма.

Второй подход, детально разработанный в основном авторами настоящего обзора, основан на представлении полной плотности электронов как суперпозиции плотностей индивидуальных ионов. Данный подход в принципе не использует понятия о полной волновой функции электронов, и расчеты свойств кристалла проводятся с использованием функционала именно электронной плотности.

Оба описанных подхода, естественно, имеют свои достоинства и недостатки. Основное преимущество первого подхода — это его универсальность. Он может использоваться в расчетах как ионных кристаллов, так и металлов и ковалентных полупроводников. Начиная с 30-х годов прошлого века, для решения основной задачи в данном подходе — волнового уравнения для электронов в периодическом потенциале — были развиты мощные вычислительные методы, позволяющие с высокой точностью решать само волновое уравнение Кона — Шэма, а также проводить расчеты всех свойств основного состояния кристалла. Более того, в этом подходе хорошо известно выражение для обменно-корреляционной энергии как функционала плотности, по крайней мере, в локальном приближении. К настоящему времени имеется также целый ряд вполне разумных предложений по выходу за рамки локального приближения.

Описываемый подход имеет, однако, и ряд недостатков. Один из них — необходимость проведения громоздких вычислений (как правило, на мощных суперкомпьютерах), требующих больших вычислительных ресурсов. Правда, в связи с быстрым прогрессом в области вычислительной техники в настоящее время значение этого недостатка для использования метода Кона — Шэма постоянно сокращается. На наш взгляд, в данном подходе имеется еще один недостаток, который ярко проявляется именно при изучении ионных кристаллов. Дело в том, что универсальность этого подхода, т.е. использование блоховского представления для волновых функций электронов в кристаллах любого типа, в ряде случаев приводит к потере физической ясности в понимании природы явлений, происходящих в конкрет-



**Рис. 11.** Температурные зависимости компонент тензора деформации в тетрагональной фазе. Светлые кружки — данные Монте-Карло, темные — эксперимент (Флеров И Н и др. *ФТТ* **34** 2185, 3493 (1992)).

ных кристаллах. Наглядным примером может служить тот факт, что само определение электронной поляризации в рамках метода Кона – Шэма было сформулировано совсем недавно с помощью элегантного, но достаточно абстрактного метода фазы Берри. Это привело, как показано в настоящем обзоре, к игнорированию рядом исследователей всей предшествующей физики ионных кристаллов, в частности, к отрицанию связи между электрической поляризацией кристалла и появлением дипольного момента в каждой элементарной ячейке. В обзоре отмечен и целый ряд других неточных выводов и утверждений, допущенных некоторыми авторами при изучении ионных кристаллов в рамках метода Кона – Шэма.

В этом отношении второй подход, изложенный в обзоре, обладает несомненным преимуществом. Как было показано, его в значительной мере можно считать микроскопическим обоснованием старых (но от этого не обязательно неверных) феноменологических моделей деформируемого и поляризуемого иона. Кроме того, он сохраняет всю простоту и ясность предшествующих теорий ионных кристаллов. В рамках данного подхода, как и в "старых" феноменологических теориях, ясно видна роль нелоренцевых поправок на локальное поле в явлении электрической поляризации в перовскитных кристаллах. В рамках этого подхода абсолютно понятной оказывается проблема сегнетоэлектрической неустойчивости, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием между ячейками в оптически активной моде. Более того, наши расчеты демонстрируют крайне важную роль, которую играет в явлении сегнетоэлектрической неустойчивости квадрупольное искажение электронной плотности кислорода: оно способствует стабилизации мягкой оптической моды, поскольку в отсутствие квадрупольного момента на кислороде многие перовскитные кристаллы были бы не сегнетоэлектриками, а пироэлектриками.

Конечно, как и у каждого метода, у нашего подхода также есть недостатки, часть из которых является продолжением его достоинств. Так, все мультипольные искажения электронной плотности ионов мы вычисляем в 1-м порядке теории возмущений по внешнему потенциалу. Этот прием существенно упрощает и ускоряет расчеты. Как показывают наши результаты, а также сравнение вычисленного нами распределения электронной плотности в ионных кристаллах с экспериментальными данными и с расчетами в рамках метода Кона – Шэма, изменение электронной плотности на ионе действительно мало меняется при помещении этого иона в кристалл. Подобное предположение может оказаться несправедливым в случае металлов или ковалентных полупроводников.

Еще одно приближение нашего подхода — использование функционала Томаса – Ферми для описания электронной энергии кристалла. С одной стороны, это позволяет еще более упростить и ускорить все расчеты. С другой стороны, подобный подход заведомо ведет к неправильному описанию межионного взаимодействия на больших расстояниях. В наших оригинальных работах для устранения этого недостатка был разработан ряд специальных приемов. В частности, при расчетах полной энергии мы использовали метод Эвальда для вычисления вклада дальнодействующих взаимодействий точечных кулоновских объектов, которые автоматически

выделяются в данном подходе. Для учета вклада сил короткодействия, обусловленных перекрытием электронных плотностей ионов, мы сводили задачу вычисления энергии кристалла к расчету энергии одной элементарной ячейки. Хвосты распределения электронных плотностей всех ионов проецировались в эту ячейку. Таким образом мы учитывали вклад всех многочастичных взаимодействий, обусловленных перекрытием всех электронных оболочек, а не только оболочек двух ионов. Помимо этого, подобная процедура, учитывая, что ионные кристаллы, как правило, имеют плотноупакованые структуры, расширяет пределы применимости функционала Томаса – Ферми из-за увеличения электронной плотности в элементарной ячейке.

В заключение мы хотели бы выразить глубокую благодарность многим нашим коллегам и друзьям за плодотворные дискуссии и помочь в работе. Прежде всего, мы хотели бы поблагодарить В.Л. Гинзбурга за постоянную поддержку нашей работы по изучению ионных кристаллов. Мы благодарны О.Е. Квятковскому за многолетнее плодотворное сотрудничество, а также О.В. Иванову, который внес неоценимый вклад в разработку математического обеспечения изложенного здесь микроскопического первопринципного метода поляризуемого и деформируемого иона. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 02-02-16658 и 03-02-16076), Президентской программы поддержки научных школ, научных программ РАН и Голландско-российского гранта № 047.016.005.

## Список литературы

1. Jensen H, Lenz W Z. *Phys.* **77** 722 (1932)
2. Thomas L H *Proc. Cambr. Philos. Soc.* **23** 542 (1926)
3. Fermi E Z. *Phys.* **48** 73 (1928)
4. *Теория неоднородного электронного газа* (Под ред. Д А Киржица, Е Г Максимова) (М.: Мир, 1987)
5. Киржиц Д А *Полевые методы теории многих частиц* (М.: Атомиздат, 1963)
6. Киржиц Д А, Лозовик Ю Е, Шпаковская Г В УФН **117** 3 (1975)
7. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
8. Слэтер Дж *Дизелектрики, полупроводники, металлы* (М.: Мир, 1969)
9. Борн М, Хуан К *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)
10. Kunc K, Balkanski M, Nusimovici M A *Phys. Rev. B* **12** 4346 (1975)
11. Löwdin P D *Ark. Mat. Astr. Fys. (Sweden)* **35a** 30 (1947)
12. Толпиго К Б ЖЭТФ **20** 497 (1950)
13. Abarenkov I V, Antonova I M *Phys. Status Solidi* **38** 783 (1970)
14. Zeyher R *Phys. Rev. Lett.* **35** 174 (1975)
15. Sinha S K, Gupta R P, Price D L *Phys. Rev. B* **9** 2564 (1974)
16. Квятковский О Е, Максимов Е Г УФН **154** 3 (1988)
17. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
18. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
19. Кон В УФН **172** 336 (2002)
20. Perdew J P, Kurth S, in *Density Functional: Theory and Applications* (Lecture Notes in Physics, Vol. 500, Ed. D Joubert) (Berlin: Springer, 1998) p. 8
21. Mattheiss L F *Phys. Rev. B* **6** 4718 (1972)
22. Cohen R E, Krakauer H *Ferroelectrics* **136** 65 (1992)
23. King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **49** 5828 (1994)
24. Resta R *Rev. Mod. Phys.* **66** 899 (1994)
25. Resta R *J. Phys.: Condens. Matter* **14** R625 (2002)
26. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* 2-е изд. (М.: Наука, 1982) с. 56
27. Martin R M *Phys. Rev. B* **9** 1998 (1974)

28. Таганцев А К УФН **152** 423 (1987)
29. Tagantsev A K *Phase Transit.* **35** 119 (1991)
30. Квятковский О Е ФТТ **38** 101 (1996)
31. Квятковский О Е ФТТ **38** 728 (1996)
32. Bennett B I, Maradudin A A *Phys. Rev. B* **5** 4146 (1972)
33. Blount E I, in *Solid State Physics* Vol. 13 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1962) p. 305
34. Resta R *Ferroelectrics* **136** 51 (1992)
35. King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **47** 1651 (1993)
36. Thouless D J et al. *Phys. Rev. Lett.* **49** 405 (1982)
37. Berry M V *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **392** 45 (1984)
38. Kyvatkovskii O E *J. Korean Phys. Soc.* **32** 5140 (1998)
39. Kim Y S, Gordon R G *Phys. Rev. B* **9** 3548 (1974)
40. Kellermann E M *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **238** 513 (1940)
41. Yoder D R, Colella R *Phys. Rev. B* **25** 2545 (1982)
42. Boyer L L et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1940 (1985)
43. Muhlhausen C, Gordon R G *Phys. Rev. B* **23** 900 (1981)
44. Wolf G H, Bukowski M S *Phys. Chem. Miner.* **15** 69 (1988)
45. Watson R E *Phys. Rev.* **111** 1108 (1958)
46. Mahan G D, Subbaswamy K R *Local Density Theory of Polarizability* (New York: Plenum Press, 1990)
47. Леонович М А *Введение в термодинамику* 2-е изд. (М.: Наука, 1983)
48. Ivanov O V, Maksimov E G *Solid State Commun.* **81** 69 (1992)
49. Ivanov O V, Maksimov E G *Phys. Rev. Lett.* **69** 108 (1992)
50. Иванов О В, Максимов Е Г ЖЭТФ **108** 1841 (1995)
51. Ivanov O V, Maksimov E G *Solid State Commun.* **97** 163 (1996)
52. Maksimov E G, Shport D A, Ivanov O V *Solid State Commun.* **101** 393 (1997)
53. Иванов О В, Шпорт Д А, Максимов Е Г ЖЭТФ **114** 333 (1998)
54. Замкова Н Г, Зиненко В И ФТТ **40** 350 (1998)
55. Sternheimer R M *Phys. Rev.* **96** 951 (1954)
56. Квятковский О Е ФТТ **35** 2154 (1993)
57. Mahan G D *Phys. Rev.* **153** 983 (1967)
58. Falter C et al. *Phys. Rev. B* **60** 12051 (1999)
59. Falter C, Hoffmann G A *Phys. Rev. B* **61** 14537 (2000)
60. Chizmeshya A et al. *Phys. Rev. B* **50** 15559 (1994)
61. Mehl M J, Hemley R J, Boyer L L *Phys. Rev. B* **33** 8685 (1986)
62. Zamkova N G et al. *Ferroelectrics* **283** 49 (2003)
63. Zhong W, King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. Lett.* **72** 3618 (1994)
64. Ghosez Ph et al. *Phys. Rev. B* **60** 836 (1999)
65. Fu L et al. *Phys. Rev. B* **57** 6967 (1998)
66. Yu R, Wang C Z, Krakauer H *Ferroelectrics* **164** 161 (1995)
67. Postnikov A V, Neumann T, Borstel G *Ferroelectrics* **164** 101 (1995)
68. Waghmare U V, Rabe K M *Phys. Rev. B* **55** 6161 (1997)
69. Lasota C et al. *Ferroelectrics* **194** 109 (1997)
70. Ghosez Ph, Gonze X, Mishenaud J-P *Ferroelectrics* **206**–**207** 285 (1998)
71. Ivanov O V, Maksimov E G, Mazin I I *Solid State Commun.* **76** 1267 (1990)
72. Flocken J W et al. *Phys. Rev. B* **31** 7252 (1985)
73. Boyer L L, Hardy J R *Phys. Rev. B* **24** 2577 (1981)
74. Зиненко В И, Замкова Н Г ФТТ **42** 1310 (2000)
75. Александров К С и др. ЖЭТФ **121** 1139 (2002)
76. Wilson M, Schönberger U, Finnis M W *Phys. Rev. B* **54** 9147 (1996)
77. Wilson M, Madden P A J. *Phys.: Condens. Matter* **6** 159 (1994)
78. Cohen R E, Mehl M J, Boyer L L *Physica B+C* **150** 1 (1988)
79. Зиненко В И, Замкова Н Г, Софронова С Н ЖЭТФ **123** 846 (2003)
80. Longo J M, Kafalas J A *J. Solid State Chem.* **3** 429 (1971)
81. Gong Z, Cohen R E *Ferroelectrics* **136** 113 (1992)
82. Edwardson P J, Hardy J R *Phys. Rev. B* **38** 2250 (1988)
83. Rabe K M, Waghmare U V *Ferroelectrics* **164** 15 (1996)
84. Rabe K M, Joannopoulos J D *Phys. Rev. B* **36** 6631 (1987)
85. Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M *Phys. Rev. B* **52** 6301 (1995)
86. Vanderbilt D, Zhong W *Ferroelectrics* **206** 181 (1998)
87. Квятковский О Е ФТТ **35** 2154 (1993)
88. Зиненко В И, Замкова Н Г, Софронова С Н ЖЭТФ **114** 1742 (1998)
89. Зиненко В И, Замкова Н Г ЖЭТФ **118** 359 (2000)
90. Зиненко В И, Замкова Н Г ФТТ **43** 2193 (2001)
91. *Методы Монте-Карло в статистической физике* (Под ред. К Биндера) (М.: Мир, 1982)

### First-principles physical property calculations for ionic crystals

**E.G. Maksimov**

P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation  
Tel. (7-095) 135-75 11. Fax (7-095) 135-85 33  
E-mail: maksimov@lpi.ru

**V.I. Zinenko, N.G. Zamkova**

L.V. Kirenskii Institute of Physics, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences,  
Akademgorodok, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation  
Tel. (7-3912) 43-29 06. Fax (7-3912) 43-89 23  
E-mail: zvi@iph.krasn.ru

First-principles calculations of the physical properties of ionic crystals are reviewed. Two markedly different approaches within the framework of the electron density functional method are described. In one of them the spectrum and wave functions of electrons are treated within the standard band picture based on the solutions of the Kohn–Sham equations. In the second, the total electron density of a crystal is represented as a superposition of the densities of individual ions. For either approach, the problem of determining the electric polarization of a crystal is discussed. It is shown that it is the use of Bloch functions rather than the physics of the phenomenon which complicates the solution of this problem within the Kohn–Sham framework. The model of deformable and polarizable ions is described in detail, and its application to calculating many properties of ionic crystals, including lattice dynamics and the structural stability of crystal phases, is discussed.

PACS numbers: 61.50.Ah, 63.20.Dj, 71.15.Mb

Bibliography — 91 references

Received 8 January 2004