

СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИДЕАЛЬНЫХ ИОННЫХ И ВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

К. Б. Толыго

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик непроводящих кристаллов является диэлектрическая постоянная ε , определяемая следующим образом:

$$\varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{D} = 1 + 4\pi \mathbf{P}. \quad (1)$$

В переменных полях ε оказывается функцией частоты ω и выражается обычно в виде

$$\varepsilon = \sum_i \frac{a_i}{\omega_i^2 - \omega^2},$$

или, учитывая затухание,

$$\varepsilon = \sum_i \frac{a_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}.$$

Задачей теории является определение поляризации кристалла \mathbf{P} и величины ε в зависимости от частоты переменного поля и установление связи между собственными частотами ω_i и коэффициентами a_i и различными характеристиками кристаллов.

В общем случае поле \mathbf{E} переменное не только во времени, но и в пространстве. Для световых или радиоволн существенное изменение \mathbf{E} происходит на протяжении длины волны λ , во много раз превосходящей постоянную решетки кристалла a ; поэтому неоднородностью поля и поляризации можно частично пренебречь. Если же поле \mathbf{E} вызвано какими-либо дефектами структуры (вакантный узел, чужеродный ион с иной валентностью или движущийся заряд), то поле (а следовательно, и поляризация \mathbf{P}) оказывается неоднородным уже в пределах каждой элементарной ячейки. Это очень усложняет теоретический расчет \mathbf{P} . Во всех случаях практически очень удобно разлагать электрическое поле в ряд Фурье и находить поляризацию, вызываемую отдельными компонентами $\mathbf{E}_k e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. При не очень сильных полях*) поляризация оказывается равной сумме соответствующих компонент $\mathbf{P}_k e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. В полях, близких к однородным, соотношение между компонентами \mathbf{P}_k и \mathbf{E}_k удобно описывать с помощью диэлектрической постоянной, являющейся функцией частоты и длины волны:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + 4\pi \frac{\mathbf{P}_k}{\mathbf{E}_k}. \quad (2)$$

Зависимость $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ от \mathbf{k} , называемая пространственной дисперсией,

*) В сильных полях аддитивность поляризации может не иметь места. Тогда ε , определяемое формулой (1), будет зависеть еще и от величины поля \mathbf{E} .

приводит к ряду тонких эффектов в оптике кристаллов в окрестности собственных частот ω_i . Так, еще в 1878 г. Лоренц теоретически предсказал наличие двойного лучепреломления у кубических кристаллов. Для кристаллов без центра инверсии зависимость $\varepsilon(\mathbf{K})$ в первом (линейном по \mathbf{K}) приближении приводит к вращению плоскости поляризации. Количественная теория этого явления для ионных кристаллов в инфракрасной области была создана Борном. Сравнительно недавно Пекар¹, рассмотрев связь между \mathbf{P} и \mathbf{E} при частотах, лежащих в окрестности линий экстинкционного поглощения, предсказал существование нескольких электромагнитных волн с различными показателями преломления и общей частотой, наличие продольной волны и другие эффекты.

Для длинных в сравнении с a волн ($aK \ll 1$) $\varepsilon(\mathbf{K}, \omega)$ можно представить в виде разложения по степеням компонент $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$. Например, для кристаллов произвольных систем

$$\varepsilon_{xy}(k, \omega) = \varepsilon_{xy}(0, \omega) + \sum_z \varepsilon_{xy,z}(\omega) k_z + \frac{1}{2} \sum_{\bar{x}, \bar{y}} \varepsilon_{xy, \bar{x}\bar{y}} k_{\bar{x}} k_{\bar{y}} + \dots, \quad (3)$$

где символ \sum_z показывает, что значок z должен пробегать все три значения x, y, z . Основываясь на таком разложении, Гинзбург² теоретически изучал оптическую анизотропию кристаллов в окрестности дисперсионных частот, рассматривал оптическую активность кристаллов без центра инверсии и дополнительные световые волны.

В феноменологической теории величины $\varepsilon_{xy}(0, \omega)$, $\varepsilon_{xy,z}(\omega)$ являются параметрами, которые сами могут быть определены из опыта².

Для существенно неоднородных полей, когда $Ka \sim 1$, зависимость \mathbf{P}_k от \mathbf{E}_k уже не может быть найдена в общем виде, и ее отыскание представляет для каждого кристалла особую теоретическую задачу.

Большинство работ по теории поляризации кристаллов было направлено на отыскание зависимости $\varepsilon(\omega)$, поскольку имелось в виду применить ее к случаю длинных электромагнитных волн. Однако при развитии теории диэлектриков приходится все больше иметь дело с изучением поведения различных дефектов решетки. Расчет энергии образования дефекта (вырывание иона и др.), энергии ионизации примесного атома, определение подвижности носителей тока в диэлектриках (поляронов) неизбежно включают в себя расчет поляризации и поляризационной энергии кристалла, связанной с этим дефектом. При этом приходится иметь дело с поляризацией в существенно неоднородном поле. Однако теория этого явления в настоящее время заметно отстает. А между тем рассмотрение поляризации в неоднородных полях обнаруживает ряд очень интересных особенностей. В дальнейшем мы будем рассматривать теорию поляризации в общем случае неоднородных полей, а однородные поля будем рассматривать с помощью предельного перехода $K \rightarrow 0$. Кроме того, мы ограничимся рассмотрением простейших ионных и атомных кристаллов.

§ 2. ТЕОРИЯ БЕЗЫНЕРЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ РЕШЕТКИ ИЗ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ. НАХОЖДЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ

Теория поляризации приобретает особенно простой вид в области частот ω , малых по сравнению с частотами электронной дисперсии ω_i (соответствующих возбуждению валентных электронов атомов) и больших по сравнению с частотами колебаний ядер. Тогда индуцированные дипольные моменты атомов безынерционно следуют за изменением поля \mathbf{E} , а ядра остаются неподвижными.

В ионных и молекулярных кристаллах, составляющие части которых обладают насыщенными валентными связями и замкнутыми электронными оболочками, можно приближенно ввести понятие дипольного момента электронной оболочки каждого узла: \mathcal{F}_s^l (индекс l нумерует ячейку, а s — различные атомы в пределах одной ячейки). Считая электрическое поле \mathbf{F} в пределах каждого атома приблизительно равным его значению в ядре $q\mathbf{r}_s^l$, мы можем положить

$$\mathcal{F}_s^l = \alpha_s \mathbf{F}(\mathbf{r}_s^l). \tag{4}$$

α_s называется коэффициентом поляризуемости s -го атома. Он может быть вычислен по известной формуле, если мы знаем основное и несколько ближайших возбужденных состояний атома. Для ионного кристалла α_s практически такое же, как и для изолированных ионов или ионов в растворе³. Поле \mathbf{F} в узле \mathbf{r}_s^l равно сумме внешнего поля $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s^l)$ и поля \mathbf{E}_1 , создаваемого всеми окружающими диполями $\mathcal{F}_{s'}^{l'}$:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_s^l) = \sum_{s'l'} \left\{ \frac{3(\mathcal{F}_{s'}^{l'} \mathbf{r}_{ss'}^{ll'})}{|\mathbf{r}_{ss'}^{ll'}|^5} \mathbf{r}_{ss'}^{ll'} - \frac{\mathcal{F}_{s'}^{l'}}{|\mathbf{r}_{ss'}^{ll'}|^3} \right\}. \tag{5}$$

Вычисление внутреннего поля \mathbf{E}_1 в этом приближении представляет чисто математическую задачу, которая для идеальной решетки из точечных ионов решается в принципе совершенно точно. Общеизвестно выражение $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$ для кубических кристаллов и однородной поляризации \mathbf{P} (поле Лоренца). Для неоднородных полей известен метод Мотта — Литтлтона (4), сводящийся к численному суммированию полей (5) ближайших диполей, для которых пишутся и точно решаются уравнения (4), в то время как поле более далеких диполей выражается через \mathbf{E} с помощью формул макроскопической электростатики. При этом известную трудность представляет необходимость провести границу между макро- и микроскопическим рассмотрением поляризации: при включении все большего числа конфигурационных сфер в микрорасчет поля и поляризации по формулам (4) и (5) интересующая нас величина (например, поляризационная энергия кристалла) колеблется в довольно заметных пределах, что связано с неправильными колебаниями чисел атомов на последующих конфигурационных сферах. Риттнер, Хантер и дю Пре⁵ при расчете поляризации кристалла полем точечного заряда, пользуясь быстродействующими счетными машинами, дошли до десятой конфигурационной сферы. Однако даже при этом колебания вычисляемых величин остаются заметными.

Следует упомянуть о возможности замены суммирования в (5) интегрированием, начиная с некоторого радиуса R . Борн предложил для устранения неопределенности выбирать R так, чтобы число узлов N внутри сферы радиуса R было равно $\frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{v_0}$, где v_0 — объем, приходящий в среднем на один атом.

Формула (5) должна применяться с некоторой осторожностью в случае однородного внешнего поля, так как при $\mathcal{F}_{s'}^{l'}$, независимых от индекса l' , сумма по l' расходится. Причину этого легко понять, рассматривая кристалл конечного размера, поляризация которого изображается плоской волной с малым \mathbf{K} : $\mathbf{P}_k e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$. Для продольной волны $\mathbf{P}_k \parallel \mathbf{k}$ на границах кристалла, перпендикулярных к \mathbf{P}_k , возникнут поверхностные заряды, одинаковые по всей поверхности. Они создадут поле, равное в пределе $\mathbf{K} \rightarrow 0$ $-4\pi \mathbf{P}_k$. Если же $\mathbf{K} \perp \mathbf{P}_k$, то эти поверхностные

заряды будут осциллировать с длиной волны $2\pi/K$, и их поля в середине кристалла аннулируются. Поэтому если заранее положить $\mathbf{K} = 0$, то поле оказывается неоднозначным. Рассматривая идеализированный случай бесконечного кристалла, следует полагать \mathbf{K} отличным от нуля, а переходя к пределу $\mathbf{K} \rightarrow 0$, считать направление \mathbf{K} фиксированным. Различие внутреннего поля для продольной и поперечной поляризацій является причиной различия предельных частот продольных и поперечных колебаний кубической решетки, если расчет частот производить без учета запаздывания.

Упомянутая трудность отпадает, если перейти от статических к переменным во времени полям $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. В этом случае, применяя разложение Фурье, мы должны считать, что и все диполи \mathcal{F}_s^l изображаются суммой дипольных волн

$$\mathcal{F}_s^l = \mathcal{F}_s^K e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l}. \quad (6)$$

Тогда при расчете внутреннего поля следует учесть, что поле от каждого диполя $\mathcal{F}_{s'}^{l'}$ будет приходить в точку \mathbf{r}_s^l за различное время $\frac{1}{c} |\mathbf{r}_{ss'}^{ll'}|$. Эффект запаздывания несуществен, пока это время много меньше периода колебаний поля $2\pi/\omega$, однако при $\omega \neq 0$ поле от достаточно удаленных диполей (а оно, как мы только что видели, дает конечный вклад $-4\pi\mathbf{P}$) обязательно будет приходить с большим запаздыванием. Поэтому формулой (5) нельзя пользоваться.

Для расчета переменных внутренних полей, по-видимому, наиболее практичен метод Эвальда⁷, предложенный около 30 лет назад. Он заключается в преобразовании вектора Герца системы диполей

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \sum_{s'l'} \frac{\mathcal{F}_{s'}^{l'} \left(t - \frac{1}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'}^{l'}| \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'}^{l'}|} \quad (7)$$

к двум быстросходящимся рядам: к одному по прямой, а к другому — по обратной решетке кристалла. Обычно нас интересует величина \mathbf{H}_s^l в точке \mathbf{r}_s^l , создаваемая всеми диполями, кроме s' -го (возбуждающее поле). Для нахождения \mathbf{H}_s^l из (7) следует вычесть поле самого диполя \mathcal{F}_s^l . Для дипольной волны (6)

$$\mathbf{H}_s^l(\mathbf{r}_s^l, t) = e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l} \left\{ \sum_{s' \neq s} \mathcal{F}_{s'}^K S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'}) + \mathcal{F}_s^l \bar{S}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s^l}. \quad (8)$$

При этом

$$S(r) = \sum_{l'} e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s^{l'})} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}^{l'}|^2 x^2 + \frac{\omega^2}{4c^2 x^2}} dx + \frac{4\pi}{\Delta} \sum_m e^{i\mathbf{q}^m \mathbf{r} - \frac{1}{4\varepsilon^2} [(q^m + \mathbf{K})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}]} \frac{1}{(q^m + \mathbf{K})^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}(r) = S(r) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^l)} \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|^2 x^2 + \frac{\omega^2}{4c^2 x^2}} dx - e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r})} \left\{ i \frac{\sin \frac{\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[e^{i \frac{\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|} \int_0^{\varepsilon + \frac{i\omega}{2\varepsilon c}} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|^2 x^2} dx + e^{-i \frac{\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|} \int_0^{\varepsilon - \frac{i\omega}{2\varepsilon c}} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}^l|^2 x^2} dx \right] \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

где Δ — объем элементарной ячейки, \mathbf{q}^m — векторы обратной решетки. Величина \overline{S} конечна при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_s^l$.

Сумма по векторам решетки \mathbf{r}' быстро сходится при больших ε , по обратным векторам — при малых ε . При $\varepsilon \sim \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$ достаточно быстро сходятся обе суммы. Для приближенных расчетов достаточно сохранить по две конфигурационные сферы в пространстве \mathbf{r}' и \mathbf{q}^m . Если же учесть по пять сфер, то, как показал наш расчет для решетки типа NaCl, получается точность до пяти десятичных знаков⁸.

Зная вектор Герца (8), легко вычислить электрическое поле в любой точке решетки

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_s^l) = (\text{grad div } \mathbf{\Pi}_s^l(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}_s^l(\mathbf{r}, t))_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s^l}. \quad (11)$$

Выполнив дифференцирование и предельный переход $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_s^l$, получаем

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_s^l) = \frac{2}{\Delta} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l} \sum_{s'y} \Phi_{ss'xy}^{\mathbf{K}} \mathcal{P}_{s'y}^{\mathbf{K}}, \quad (12)$$

где коэффициенты $\Phi_{ss'xy}^{\mathbf{K}}$ образуют тензор второго ранга, зависящий только от геометрии решетки и от волнового вектора \mathbf{K} . В нашей работе⁸ он был рассчитан для решетки типа NaCl через $\frac{1}{8}$ ребра ячейки обратной решетки в пренебрежении запаздыванием. Рассмотрение формул (9) и (11) показывает, что величина ω^2/c^2 существенна только в нулевых членах суммы по \mathbf{q}^m :

$$\frac{4\pi}{\Delta} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}(K^2 - \omega^2/c^2)} \approx \frac{4\pi}{\Delta} \frac{1}{K^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} - \frac{\pi}{\varepsilon^2 \Delta}. \quad (13)$$

В формуле (12) он приводит к вкладу во внутреннее поле

$$\mathbf{E}_{1,0} = -\frac{4\pi}{\Delta} \frac{(\mathcal{P}\mathbf{K})\mathbf{K} - \mathcal{P} \frac{\omega^2}{c^2}}{K^2 - \omega^2/c^2} + \dots, \quad (14)$$

где $\mathcal{P} = \sum_s \mathcal{P}_s$ — суммарная амплитуда дипольного момента ячейки. В пренебрежении запаздыванием $\mathbf{E}_{1,0}$ сведется к

$$-\frac{4\pi}{\Delta} \frac{(\mathcal{P}\mathbf{K})\mathbf{K}}{K^2} \quad (15)$$

и неопределенно при $\mathbf{K} = 0$ в пределах $\pm \frac{4\pi\mathcal{P}}{\Delta}$.

Таким образом, поправка на запаздывание сводится к замене (15) точным выражением (14). Непосредственно видно, что при этом

$$\lim_{\mathbf{K} \rightarrow 0} \mathbf{E}_{1,0} = -\frac{4\pi}{\Delta} \mathcal{P} \quad (16)$$

независимо от направлений \mathcal{P} и \mathbf{K} . Ниже будет рассмотрена роль этого обстоятельства в теории колебаний решеток. А сейчас мы покажем, как, пользуясь формулой (12), можно легко найти поляризацию кристалла в любом неоднородном поле. Для каждой компоненты Фурье поля и поляризации формулы (4) и (12) дают совместную систему

уравнений

$$\mathcal{F}_{sx}^K = \alpha_s \left(E_{sx}^K + \frac{2}{\Delta} \sum_{s'y} \varphi_{ss'xy}^K \mathcal{F}_{s'y}^K \right),$$

которую можно записать более коротко так:

$$\sum_{s'y} C_{ss'xy}^K \mathcal{F}_{s'y}^K = \frac{\Delta}{2} E_{sx}^K. \quad (17)$$

Найдя матрицу C^{-1} , обратную к матрице C , получаем

$$\mathcal{F}_{sx}^K = \frac{\Delta}{2} \sum_{s'y} C_{ss'xy}^{-1} E_{s'y}^K. \quad (18)$$

Поляризация каждого узла s^l получается суммированием разложения Фурье

$$\mathcal{F}_{sx}^l = \sum_K \mathcal{F}_{sx}^K e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l - i\omega_K t} = \frac{2}{\Delta} \sum_K \sum_{s'y} C_{ss'xy}^{-1} E_{s'y}^K e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l - i\omega_K t}. \quad (19)$$

Обычно необходимо знать не сами величины \mathcal{F}_{sx}^l , а какие-либо макроскопические величины, например энергию поляризованного кристалла. Энергия всех диполей во внешнем поле \mathbf{E} , очевидно, равна (при использовании формулы (12))

$$\begin{aligned} U^{(e)} &= - \sum_{slx} \mathcal{F}_{sx}^l E_x(\mathbf{r}_s^l) = - \frac{\Delta}{2} \sum_{ss'xy} C_{ss'xy}^{-1} E_{s'y}^K e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_s^l - i\omega_K t} E_x(\mathbf{r}_s^l) = \\ &= - \frac{\Delta}{2} N \sum_{ss'xy\mathbf{K}} E_{sx}^{-\mathbf{K}} C_{ss'xy}^{-1} E_{s'y}^{\mathbf{K}}, \quad (20) \end{aligned}$$

где N — число ячеек кристалла.

Собственная энергия кристалла $U^{(0)}$ равна половине этой величины с обратным знаком.

Таблица I

Полная энергия кристалла, поляризованного полем точечного заряда, расположенного в одном из узлов

Положение заряда	Кристалл	Автор и способ расчета					
		макроскопич	Мотт и Литтлтон	Риттнер и др			наш метод
				I пробл	II пробл	III пробл	
$\bar{s}=1$	NaCl	-1,87	-2,02	-2,04	-2,02	-2,00	-2,444
	KCl						-1,954
	KBr						-2,018
$\bar{s}=2$	NaCl	-1,44	-1,44	-1,45			-1,487
	KCl						-1,385
	KBr						-1,432

В качестве примера приведем значения полной энергии $U^{(e)} + U^{(0)}$ кристалла типа NaCl, безынерционно поляризованного полем точечного заряда e , находящегося в одном из узлов. Для этого случая были рассчитаны значения компонент E_s^K . Величина энергии приведена в таблице I (в $e\phi$) для NaCl, KCl и KBr. Индекс $s_1 = 1$ указывает положение

ние заряда на катионе, $s = 2$ — на анионе. Для сравнения приведены значения Мотта и Литтлтона и Ритнера и др. Эти результаты мало отличаются. Преимуществом настоящего метода является то, что после громоздкого расчета C^{-1} и E_s^K можно простым путем решать разнообразные задачи.

В качестве второго примера рассмотрим энергию взаимодействия двух зарядов, расположенных в узлах решетки. Для этого нужно вычислить по формуле (20) энергию кристалла в поле двух зарядов e_1 и e_2 . Эта энергия распадается на члены, пропорциональные e_1^2 , e_2^2 и $e_1 e_2$. Первые два дадут энергию кристалла в поле точечного заряда e_1 и e_2 , а последний — поправку на поляризацию к энергии взаимодействия зарядов. Прибавив к ней $e_1 e_2 / r$, получим полную энергию взаимодействия.

Таблица II

Энергия взаимодействия двух зарядов, расположенных в различных узлах кристалла $s_1^{l_1}$ и $s_2^{l_2}$, в сравнении с энергией в вакууме и энергией, рассчитанной по закону Кулона

Кристалл	Расстояние	Положение зарядов	U по Кучер	e^2/r	$\frac{e^2}{n^2 r}$	U	$U \frac{e^2}{n^2 r}$, в %
NaCl	a	$s_1=1$	2,553	5,408	2,192	2,724	124,2
KCl				4,581	2,106	2,472	117,4
KBr		$s_2=2$		4,370	1,850	2,193	118,5
NaCl	$a\sqrt{2}$	$s_1=1$	1,665	3,612	1,550	1,671	107,8
KCl				3,239	1,489	1,612	108,2
KBr		$s_2=1$		3,090	1,308	1,433	109,7
NaCl	$a\sqrt{2}$	$s_1=2$	1,756	3,612	1,550	1,815	117,1
KCl				3,239	1,869	1,699	117,1
KBr		$s_2=2$		3,090	1,308	1,532	117,1
NaCl	$a\sqrt{3}$	$s_1=1$		2,949	1,266	1,312	103,7
KCl				2,645	1,216	1,244	102,4
KBr		$s_2=2$		2,523	1,068	1,108	103,7

Впервые расчет по этой схеме был проведен Кучер¹⁸ для KCl. Недостатком ее расчета было не совсем корректное суммирование в окрестности $K = 0$.

В таблице II приведены как результаты Кучер, так и более точные, полученные В. Н. Федорченко. Для сравнения приведены величины $\frac{e^2}{r}$ (т. е. энергия в вакууме) и $\frac{e^2}{n^2 r}$ (т. е. энергия, рассчитанная с помощью макроскопической электростатики). В последней графе дано отличие (в %) микроскопического расчета от макроскопического. Мы видим, что с ростом r от a до $a\sqrt{3}$ это различие убывает, но во всех случаях микрорасчет дает большую энергию. Это связано с тем, что пространство между близко расположенными зарядами не заполнено диэлектриком целиком. Интересно, что и энергия взаимодействия и поляризационная энергия кристалла в поле заряда зависят от того, где расположены заряды e_1 и e_2 . Это связано с различной поляризуемостью ближайшего окружения. Отличие энергии от макроскопического выражения заметно при $r = a$ и $a\sqrt{2}$ и должно учитываться при построении теории примесных центров.

§ 3. ТЕОРИЯ ИНЕРЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА
В МОДЕЛИ ТОЧЕЧНЫХ ИОНОВ И ДИПОЛЕЙ И ЕЕ НЕДОСТАТКИ

В электрическом поле, статическом или переменном, но с частотой, меньшей и сравнимой с собственными частотами колебаний атомов, поляризация кристалла имеет составляющую, связанную со смещением ядер. Можно формально вводить поляризуемость смещения каждого иона β_s и по аналогии с уравнением (4) написать

$$\mathbf{p}_s^l = \beta_s \mathbf{F}(\mathbf{r}_s^l). \quad (24)$$

Однако, строго говоря, величины β_s не имеют физического смысла, так как квазиупругая сила, возвращающая ион в равновесное положение, зависит не только от его смещения, но и от смещения всех окружающих ионов. Поэтому нахождение смещений ядер \mathbf{u}_s^l и соответствующих дипольных моментов $\mathbf{p}_s^l = e_s \mathbf{u}_s^l$ представляет сложную статическую (или динамическую в случае переменных полей) задачу, сводящуюся к системе уравнений для всех смещений.

Если ввести потенциальную энергию ионов U^0 в виде разложения по степеням смещений \mathbf{u}_s^l до членов второго порядка включительно, то получается система линейных уравнений для определения смещений \mathbf{u}_s^l :

$$m_s \ddot{u}_{sx}^l = - \frac{\partial U^0}{\partial u_{sx}^l} + e_s E_x(\mathbf{r}_s^l). \quad (22)$$

Чтобы избежать путаницы как в этом, так и в предыдущем параграфе, четко разграничим следующие величины: внешнее поле \mathbf{E}_0 , эффективное поле \mathbf{E}_1 и макроскопическую напряженность поля $\mathbf{E}_{\text{вк}}$. Для удобства оперирования с переменными полями целесообразно под U^0 понимать потенциальную энергию ионов за вычетом кулоновских сил. Тогда под \mathbf{F} в (22) следует понимать полную напряженность поля, создаваемую в узле \mathbf{r}_s^l как внешними источниками, так и окружающими ионами и диполями. Обозначая поле всех ионов и диполей через \mathbf{E}_1 , имеем

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s^l) + \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_s^l). \quad (23)$$

Внутреннее поле \mathbf{E}_1 удобно снова выразить через вектор Герца

$$\mathbf{E}_1 = \nabla \nabla \Pi_s^l - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{I}}_s^l, \quad (24)$$

где

$$\Pi_s^l(\mathbf{r}, t) = \sum_{s'l'} \frac{\mathbf{p}_{s'l'}^l \left(t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'l'}^l|}{c} \right) + \mathcal{P}_{s'l'}^l \left(t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'l'}^l|}{c} \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{s'l'}^l|}. \quad (25)$$

Если произвести преобразование Фурье для всех величин \mathbf{p}_s^l , \mathcal{P}_s^l , \mathbf{E}_0 и использовать метод Эвальда, то, как и раньше, внутреннее поле будет иметь слагаемое, зависящее от запаздываний взаимодействия:

$$\mathbf{E}_{1,0} = - \frac{4\pi}{\Delta} \frac{(\mathcal{P}\mathbf{K})\mathbf{K} - \mathcal{P} \frac{\omega^2}{c^2}}{K^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}, \quad \text{где } \mathcal{P} = \sum_s (\mathbf{p}_s^K + \mathcal{P}_s^K). \quad (26)$$

Легко показать, что в диэлектриках, в которых нет истинных зарядов, величина $\mathbf{E}_{1,0}$ и есть макроскопическая напряженность поля $\mathbf{E}_{\text{МК}}$. Действительно, комбинируя уравнения Максвелла в отсутствие тока прово-

димости, мы получим

$$\Delta \mathbf{E}_{\text{МК}} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{E}}_{\text{МК}} = -4\pi \left((\mathbf{PK}) \mathbf{K} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{P}} \right) + 4\pi \nabla \varrho, \quad (27)$$

где \mathbf{P} — дипольный момент единицы объема. При $\varrho = 0$, представляя $\mathbf{E}_{\text{МК}}$ и \mathbf{P} в виде плоских волн, мы как раз и получим формулу (26). Если отвлечься от случая внешних электромагнитных полей, то при $\varrho \neq 0$ распределение зарядов определит то, что называется «внешним полем», и если $\mathbf{E}_0^{\text{К}}$ — его компонента Фурье, то из (27)

$$\mathbf{E}_{\text{МК}} = -4\pi \frac{(\mathbf{PK}) \mathbf{K} - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}}{K^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} + \frac{\mathbf{K} (\mathbf{K} \mathbf{E}_0^{\text{К}})}{K^2}. \quad (28)$$

Последнее слагаемое равно просто $\mathbf{E}_0^{\text{К}}$, так как потенциальные поля, создаваемые зарядом ϱ , обязательно продольные.

Таким образом, макроскопическое поле $\mathbf{E}_{\text{МК}}$ равно сумме внешнего поля и $\mathbf{E}_{1,0}$, а внутреннее поле \mathbf{E}_1 есть сумма $\mathbf{E}_{1,0}$ и некоторой регулярной по \mathbf{K} части. Для кубических кристаллов при малых K эта часть равна $\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$.

Если внешнее поле — электромагнитная волна, падающая на кристалл, то на первый взгляд кажется, что его вообще нельзя выделить, так как поле из вакуума приходит со скоростью c , а в кристалле есть только волны, распространяющиеся со скоростью $c/\sqrt{\epsilon}$. У некоторых авторов есть тенденция отождествлять внешнее поле с $\mathbf{E}_{\text{МК}}$, что, как мы уже видели, совершенно незаконно. Вопрос этот был решен Эвальдом на основе рассмотрения кристалла конечных размеров. Эвальд доказал теорему гашения, согласно которой поле системы диполей в полубесконечном кристалле равно полю системы диполей в бесконечном кристалле \mathbf{E}_1 плюс поле, равное и обратное по величине полю падающей волны. Таким образом, в полубесконечном кристалле падающие волны гасятся, а сумма внешнего и внутреннего полей оказывается равной внутреннему полю бесконечного кристалла и дается формулой (24). Эта теория позволяет, таким образом, рассматривать процессы прохождения электромагнитных волн в кристалле как задачу о свободных колебаниях всех диполей. Эта задача сводится в результате к системе уравнений

$$m_s \ddot{u}_{sx}^l = -\frac{\partial U^0}{\partial u_{sx}^l} + e_s E_{1x}^l(\mathbf{r}_s^l), \quad \mathcal{F}_{sx}^l = \alpha_s E_{1x}^l(\mathbf{r}_s^l), \quad (29)$$

к которым нужно еще присоединить уравнения (24) и (25), выражающие внутреннее поле \mathbf{E}_1 через дипольные моменты смещений \mathbf{p}_s^l и электронных оболочек \mathcal{F}_s^l .

Таким образом, задача определения диэлектрической постоянной ϵ в зависимости от ω и от \mathbf{K} сводится к уравнениям для распространения электромагнитных волн совместно с уравнениями колебаний ядер. Для ее решения необходимо знать потенциальную энергию неэлектростатических сил U^0 . Таким образом, поляризационные свойства кристалла оказываются тесно связанными со свойствами решетки и, следовательно, с самыми разнообразными физическими характеристиками кристалла. Неэлектростатические силы U^0 можно подразделить на: 1) поправки к закону взаимодействия точечных ионов, связанные с конечностью их размеров, 2) обменные силы отталкивания (они также короткодействующие) и 3) ван-дер-ваальсовы силы, имеющие зависимость $\sim \frac{1}{R^6}$. Практически

все эти силы отличны от нуля только для ближайших и следующих соседей. В разложении потенциальной энергии по смещениям для каждой пары ионов получается функция с тремя (а в предположении центральных сил — с двумя) параметрами. Таким образом, в простейшем случае бинарных кубических кристаллов, в приближении центральных сил с учетом взаимодействия ближайших соседей, для знания U^0 необходимо задание всего двух параметров, один из которых может быть исключен из условий равновесия решетки в отсутствие смещений. В то же время число экспериментальных данных гораздо больше, а именно: упругие константы C_{ij} , дисперсионная частота ω_g и статическая диэлектрическая постоянная ϵ_0 .

Нами в 1949 г.³ был предложен метод рассмотрения физических свойств кристаллов с помощью исследования его длинноволновых акустических и оптических колебаний. На Всесоюзной конференции по физике диэлектриков в Москве (1958 г.) были доложены результаты сравнения теории с опытом для 25 ионных кристаллов. При этом оказалось, что теория решетки из точечных ионов не дает возможности правильно связать все имеющиеся экспериментальные данные. Дело существенно не улучшается и при введении эффективного дробного заряда $e^* \neq e$. В этом нет ничего удивительного, так как в действительности ионы перекрываются своими электронными оболочками, и это перекрытие изменяется при смещениях и поляризации ионов. В следующем параграфе будут рассмотрены различные усовершенствования теории, учитывающей эти эффекты.

§ 4. МЕТОДЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕОРИИ РЕШЕТКИ, УЧИТЫВАЮЩЕЙ КОНЕЧНЫЕ РАЗМЕРЫ ИОНОВ

Большинство попыток выйти за рамки теории точечной решетки были направлены на усовершенствование формулы для эффективного поля. Гекман⁹ предложил ввести поправочный коэффициент β в формулу Лоренца $\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$. Таким образом, в наших обозначениях для длинных волн

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_{\text{мк}} + \frac{4\pi}{3} \beta \mathbf{P}. \quad (30)$$

Аналогичное усовершенствование вводил и Хойендаль¹⁰. Параметр β определялся из сравнения с опытом и оказывался очень малым. Мотт и Герни предложили делить поляризацию \mathbf{P} на две части: \mathbf{P}_1 , обусловленную смещениями, и \mathbf{P}_2 , обусловленную деформацией электронных оболочек. Далее, при расчете эффективного поля \mathbf{F} , действующего по координате иона, они полагали

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{E}_{\text{мк}} + \frac{4\pi}{3} (\mathbf{P}_1 + \gamma \mathbf{P}_2), \quad (31)$$

а при расчете поля, вызывающего поляризацию ионов, —

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{E}_{\text{мк}} + \frac{4\pi}{3} (\mathbf{P}_2 + \gamma \mathbf{P}_1). \quad (32)$$

Из сравнения с опытом оказывается, что лучше всего положить $\gamma = 0$.

По мнению автора, обе описанные операции представляются слишком произвольными. К тому же внутреннее поле $\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$ в основном обязано действию удаленных ионов (при обычном выводе этой формулы атом окружается сферой и показывается, что поля всех диполей внутри этой сферы аннулируются, а поле $\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$ вызвано поверхностным зарядом сферы). Поэтому учет конечного размера диполей не может изменить его значение.

Сигети^{12, 13}, напротив, вполне логично предположил, что близкодействующие силы могут наравне с дальнедействующими оказывать поляризующее действие на ионы. Для бинарных кубических кристаллов он полагает дипольный момент пары ионов, вызванный короткодействующими силами, пропорциональным взаимному смещению. В наших обозначениях эта часть поляризации $\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2$ равна

$$\Delta(\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2) = (s - 1) ze(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \quad (33)$$

где z — валентность иона, s — параметр теории. Из сравнения с опытом оказывается, что $s < 1$ и, таким образом, при сближении ядер их электронные оболочки стремятся разойтись в разные стороны. Теория Сигети приводит к лучшему согласию наблюдаемых значений статической ϵ_0 и высокочастотной n_0^2 диэлектрических постоянных, дисперсионной частоты ω_g и сжимаемости кристаллов; s определяется из соотношения

$$\frac{\epsilon_0 - n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} m\omega_g^2 = \frac{4\pi}{g} N |zse|^2. \quad (34)$$

Результаты теории Сигети иногда интерпретируют в терминах эффективного заряда e^* . Так, если сложить дипольный момент, возникающий при смещении, с величиной (33), то получится

$$\mathcal{P} = sze(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = ze^*(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \quad (35)$$

где $e^* = se$ играет роль заряда иона в теории точечной решетки. Величина s колеблется от 0,48 для ZnS до 1,10 для TlBr и для большинства щелочногалогенидных кристаллов лежит в области 0,7–0,8.

По нашему мнению, непоследовательно, однако, учитывать действие смещения на поляризацию, не учитывая обратного воздействия поляризации на смещения. Ясно, что, наложив электрическое поле и заставив ионы поляризоваться, мы в согласии с (33) должны получить некоторую силу, действующую на ядра. Этот эффект, однако, у Сигети не рассмотрен.

Тенденция смешивать два различных понятия — величину дипольного момента, деленную на взаимное смещение пары ионов $\frac{\mathcal{P}}{u_1 - u_2}$ и средний заряд иона — была проявлена еще в работах Эйкена и Бюхнера¹⁴ (1934 г.) и Лундквиста¹⁵. Лундквист, используя метод ГЛЛ и теорию жестких ионов, рассмотрел эффект перекрытия электронных оболочек и пришел к выводу о необходимости приписывать ионам дробные средние заряды. Феноменологически ничто не препятствует ввести понятие e^* по формуле (35). Однако эта величина не будет иметь ничего общего с истинным средним зарядом каждого иона. Кроме того, нельзя считать дипольные моменты электронных оболочек \mathcal{P}_1^l и \mathcal{P}_2^l однозначными функциями смещений только этих двух ионов. Они могут быть изменены, например, внешним полем при несмещенных ядрах или в результате смещения окружающих ядер. Как мы видели в § 2, каждое \mathcal{P}_s^l определяется полем, создаваемым всеми окружающими ионами. Это обстоятельство несколько маскируется в случае однородных полей, когда все смещения и дипольные моменты ионов одного сорта одинаковы, что и позволяет применять формулу (35), но полностью проявляет себя в неоднородных полях. Поэтому во избежание недоразумений следует строго различать дипольный момент, вызванный смещением ядра и — поляризацией электронной оболочки.

Относительная независимость величин \mathcal{P}_s^l и \mathbf{u}_s^l очень хорошо видна из рассмотрения собственных амплитуд колебаний решетки. Для разных ветвей и различных значений волнового вектора \mathbf{K} получаются самые разнообразные соотношения между амплитудами \mathcal{P}_1 , \mathcal{P}_2 и \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 . Для продольной оптической ветви \mathcal{P}_2 имеет порядок $\mathbf{p}_2 = -e\mathbf{u}_2$ и обратно по

направлению. Для поперечных оптических ветвей \mathcal{P}_1 , \mathcal{P}_2 имеют те же направления, что и \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 , величины же их меньше. Для акустических ветвей \mathcal{P}_1/p_1 и \mathcal{P}_2/p_2 гораздо меньше, чем для оптических. Ясно, что все это разнообразие соотношений невозможно описать с помощью одного параметра $s-1$: пришлось бы считать «эффективный заряд» каждого иона разным для разных ветвей и значений волнового вектора \mathbf{K} . Феноменологическое описание поляризации ячейки с помощью (35) возможно только для предельно длинных волн.

Следует упомянуть еще работу Тенерса ¹⁶, который рассмотрел собственные частоты колебаний решетки КС1 и ввел в теорию точечной решетки параметр ϵ^* . Эту работу на тех же основаниях следует упрекнуть в непоследовательности.

§ 5. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОСНОВА ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Как мы видели в предыдущих параграфах, теория поляризации кристалла в электрическом поле, смещающем ядра, тесно связана с динамическими свойствами кристаллической решетки, поскольку для определения смещений ядер необходимо знать потенциальную энергию неэлектростатических сил U^0 , а запись U^0 в модели точечных ионов оказывается недостаточным.

В книге Борна и Хуана ⁶ дан наиболее строгий подход к динамике кристаллической решетки, основанный на квантовой механике и адиабатическом приближении. Предполагается, что имеется возможность найти Ψ -функцию и энергию U системы электронов кристалла при произвольных, мало отклоняющихся от равновесных положениях ядер. Благодаря огромной разнице в массах при движениях ядер легкие электроны «приспосабливаются» к каждому новому положению ядер и Ψ и U адиабатически, безынерционно изменяются вслед за смещениями ядер. Очевидно, при этом собственная энергия электронов U оказывается функцией смещений ядер и будет играть роль потенциальной энергии при рассмотрении их движения.

Практически реализовать эту программу сколько-нибудь точно пока невозможно. Поэтому в настоящее время теория Борна и Хуана неизбежно содержит очень большое число неизвестных функций и параметров, и для практических приложений нуждается в упрощении и конкретизации.

Независимо от этих авторов в Киеве начиная с 1949 г. мы развивали динамику кристаллической решетки специального типа по существу эквивалентными методами ^{3, 17-20}. Волновая функция электронов кристалла Ψ строилась как антисимметризованное произведение Ψ -функций отдельных ионов, мало отличающихся от функций изолированных ионов и могущих испытывать небольшие изменения под действием внешних полей и смещений ядер. Этим путем осуществляется адиабатическое приближение и учитывается изменение Ψ -функции и энергии электронов при смещениях ядер. Система уравнений динамики кристалла имеет вид (29), (24), (25), причем неэлектростатическая часть потенциальной энергии U содержит наряду с ранее использовавшимися слагаемыми смешанные по \mathcal{P}_s^i и \mathbf{u}_s^i члены, которые были названы обменно-дипольными и представляли изменение обменной энергии при поляризации ионов. Наличие этих членов приводило к соотношению типа (33) для предельно длинных волн. Однако эти члены могли использоваться при любых колебаниях и учитывали обратное действие дипольных моментов на смещения, упущенное в работе Сигети. Результаты сравнения этой теории с опытом для 25 кристаллов были доложены на II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков

в Москве (1958 г.)²¹. Как видно из этих результатов, представления о дробном заряде иона e^* и об обменно-дипольных силах в феноменологическом отношении могут в известной мере заменять друг друга. В частности, и в нашей теории получается формула вида (34) для определения параметра обменно-дипольных сил β , оказавшегося приблизительно равным параметру s Сигети, однако полной эквивалентности двух гипотез нет.

Представление об обменно-дипольных силах, как мы видели²¹, приводит к несколько лучшему согласию с опытом для упругих постоянных. Все же, по-видимому, во всех кристаллах нужно учитывать как эти силы, так и некоторую негетерополярность соединений и отличие e^* от e .

Более детальное рассмотрение связи смещений атомов с их поляризацией приводит к совершенно новым эффектам в теории гомеополярных кристаллов. Нами совместно с В. С. Машкевичем²² было проведено адиабатическое рассмотрение гомеополярных кристаллов с решеткой типа алмаза. С точки зрения элементарной теории такой кристалл, имея незаряженные атомы, должен был бы при всех частотах испытывать только безынерционную поляризацию, описываемую формулами и уравнениями § 2. В действительности, хотя электростатическая энергия такого кристалла изображается квадратичной формой только дипольных моментов электронных оболочек \mathcal{P}_s^j и не содержит смещений ядер, но неэлектростатическая часть потенциальной энергии U содержит обменно-дипольные члены, изображаемые билинейными по \mathcal{P}_s^j и u_s^j слагаемыми. Наличие этих слагаемых приводит к связи между смещениями и поляризацией атомов. При смещениях возникают дипольные моменты, а поляризация вызывает силы, действующие на ядра. Таким образом осуществляется взаимодействие смещений ядер неполярного кристалла с электрическим полем и исчезает абсолютное различие между полярными и неполярными кристаллами.

Для химически однородных веществ (алмаз, кремний, германий) в случае предельно длинных волн дипольные моменты двух атомов ячейки взаимно компенсируются при оптических колебаниях решетки, и указанное взаимодействие исчезает. Однако с уменьшением длины волны дипольный момент ячейки растет линейно с K , а для существенно неоднородных полей имеет смысл говорить об инерционной поляризации этих кристаллов — совсем как в ионных диэлектриках. В случае электромагнитных волн с частотой, близкой к предельной частоте собственных колебаний решетки, указанное взаимодействие приводит к особенностям распространения света (в далекой инфракрасной области): дисперсии, небольшому двойному лучепреломлению и поглощению света, обладающему резко выраженной анизотропией и дихроизмом.

Наши с Машкевичем работы²²⁻²⁴ были подвергнуты критике в статье М. Лэкса²⁵. Лэкс справедливо подчеркнул, что для предельно длинных волн ($K=0$) дипольный момент оптических колебаний, в линейном приближении по смещениям, в решетке типа алмаза должен отсутствовать (кристалл обладает центром инверсии, лежащим посередине между ближайшими атомами). Поэтому энергия взаимодействия света с кристаллом E_P должна иметь порядок aK , а интенсивность однофононного поглощения $(aK)^2 \sim 10^{-8}$ в сравнении с интенсивностью поглощения в ионных кристаллах. Поэтому Лэкс настаивает на том, что основное инфракрасное поглощение кристаллов типа алмаза обусловлено ангармонизмом колебаний (двухфононное поглощение), теоретически рассмотренным им совместно с Берстейном²⁶.

Соглашаясь с последним выводом, следует, однако, заметить, что однофононное поглощение, обязанное дипольному моменту $P \sim aK$, обладает определенной угловой зависимостью и резко выраженным дихроизмом, что может позволить отделить его экспериментально. Соответствующая

полоса должна быть очень узкой и при интегральной интенсивности в 10^8 раз меньшей, чем в ионных кристаллах (где эта полоса очень широкая), коэффициент поглощения в максимуме составляет около 1 см^{-1} , что вполне доступно измерению. Таким образом, на фоне широкой слабой полосы, обязанной ангармонизму, следует ожидать узкого пика. Такая картина действительно наблюдается в алмазе, кремнии и германии ²⁶. Можно думать, что пики при 1280 см^{-1} , 625 см^{-1} и 345 см^{-1} соответствуют однофононному поглощению, предсказываемому теорией ²⁴. Для решения этого

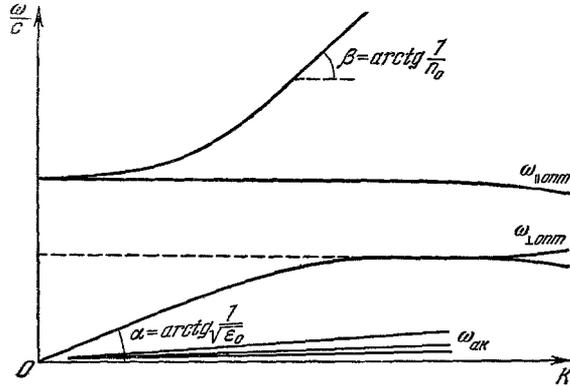


Рис. 1. Начальный участок дисперсионных кривых $\omega(K)$ для ионных кристаллов

Пунктир — в пренебрежении запаздыванием Сплошные линии — с учетом запаздывания $\omega_{ак}$ — акустические ветви, $\omega_{||опт}$ и $\omega_{\perpопт}$ — продольные и поперечные оптические ветви

вопроса необходимо экспериментально исследовать зависимость коэффициента поглощения в пике от направления распространения K и от поляризации света. Такое исследование представляло бы очень большой интерес.

Если бы даже однофононным поглощением в инфракрасной области можно было и пренебречь, как считает Лэкс, это не явилось бы возражением против роли поляризационных эффектов и связи смещений и поляризации в неполярных кристаллах. Эти эффекты будут значительными для коротковолновых колебаний, например в задаче о дисперсии собственных частот и температурной зависимости теплоемкости или в задаче о взаимодействии смещений кристалла с заряженным дефектом, и игнорировать их здесь будет нельзя. Что это так, показывает сравнение с опытом теоретического закона дисперсии $\omega(K)$ для германия, о чем будет идти речь ниже.

Картина резко меняется, если перейти к кристаллам того же типа, но с различными атомами в ячейке, например SiC. При этом вследствие асимметрии обменно-дипольных сил дипольный момент ячейки не аннулируется даже для предельно длинных волн оптических колебаний. Поэтому такие соединения должны вести себя подобно полярным соединениям. Кристаллы должны обладать различными собственными частотами для продольных и поперечных колебаний, характеризоваться различными статической и высокочастотной диэлектрическими постоянными ϵ_0 и n_0^2 и обнаруживать обычную дисперсию в инфракрасной части спектра: $\epsilon(\omega)$, несмотря на то, что атомы кристалла не заряжены! Интересно, что все эти свойства были действительно обнаружены в SiC Спитцером, Клейнманом и Фрошем ²⁷. Эти авторы оценили эффективный заряд каждого

атома равным $0,94 e$ и заключили, что имеют дело «конечно, с ионным кристаллом».

На рис. 1 и 2 показан начальный участок дисперсионных кривых $\omega(\mathbf{K})$ собственных колебаний ионных и неполярных кристаллов. Кривые получаются при решении системы уравнений (29), (24), (25) с помощью разложения по степеням aK как с учетом, так и в пренебрежении запаздыванием (пунктир). Без учета запаздывания оптические частоты ионного кристалла получаются отличающимися в $\sqrt{\epsilon_0/n_0}$ раз для продольных и попе-

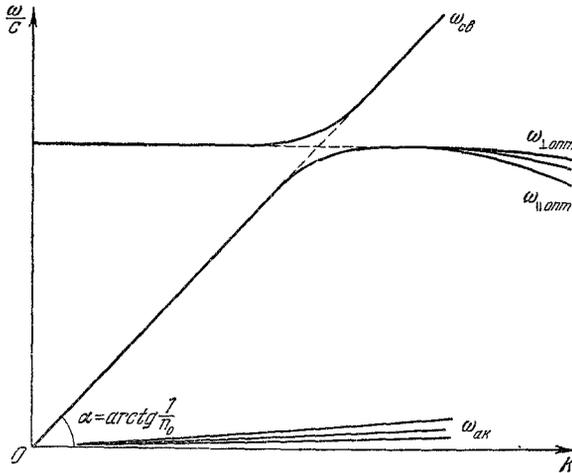


Рис. 2. Начальный участок дисперсионных кривых $\omega(\mathbf{K})$ для неполярных кристаллов.
 $\omega_{св}$ — так называемая «световая ветвь». Другие обозначения см. в подписи к рис. 1.

речных колебаний. При учете запаздывания количество ветвей увеличивается на два соответственно тому, что частота ω попадает в знаменатель правой части уравнений (29), и порядок системы повышается. «Лишние» колебания соответствуют двум степеням свободы электромагнитного поля. Следует при этом иметь в виду, что в широкой окрестности $\omega \sim \omega_g$ нельзя говорить раздельно об электромагнитных колебаниях и колебаниях решетки. Процесс распространения поля и колебания ядер тесно связаны друг с другом, так как колеблющиеся ионы создают поле и поле оказывает воздействие на колебания ионов: мы имеем дело с двумя сильно связанными системами, раздельное движение которых обнаруживается только при значительном удалении от данной области частот и длин волн. На это обстоятельство обратил внимание автор в своей первой работе ³. В 1951 г. этот результат был независимо повторен Хуангом ²⁸ на основе макроскопического подхода. Как уже говорилось, при учете запаздывания точка $\mathbf{K}=0$ перестает быть особой, и частоты продольных и поперечных колебаний в ней совпадают.

Для гомеоплярного кристалла эффекты взаимодействия поля и колебаний в области длинных волн малы, и аналогичные особенности хода кривых обнаруживаются только в непосредственной окрестности предельной частоты. Тут колебание приобретает смешанный оптико-механический характер, происходит «перепутывание» световых и оптических колебаний и обнаруживается небольшая дисперсия. Зато эффект двойного лучепреломления имеет порядок aK и может быть исследован (в кристаллах типа NaCl он имеет порядок a^2K^2 и лежит за пределами точности измерений).

Двойное лучепреломление анизотропно с \mathbf{K} и исчезает в направлениях [100] и [111]. Для неполярных кристаллов с различными атомами картина получается промежуточной между рис 1 и 2, но более близкой к случаю ионных кристаллов.

§ 6. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПОЛЕМ ЗАРЯДА, РАСПОЛОЖЕННОГО В УЗЛЕ

Для кристаллов, у которых функция U^0 известна и рассчитаны собственные частоты и амплитуды колебаний $\omega_{\alpha\mathbf{K}}$ и $P_s^{\alpha\mathbf{K}}$, $\mathcal{P}_s^{\alpha\mathbf{K}}$, можно легко найти деформацию кристалла полем любого вида. Для этого вводятся нормальные координаты $q_{\alpha\mathbf{K}}$ (α — номер ветви, \mathbf{K} — волновой вектор), в которых энергия решетки представляется в виде суммы квадратов, а уравнения колебаний под действием внешнего электрического поля разделяются и приобретают вид

$$q_{\alpha\mathbf{K}} + \omega_{\alpha\mathbf{K}}^2 q_{\alpha\mathbf{K}} = Q_{\alpha\mathbf{K}} = \sum_s E_{0sx} (P_{sx}^{\alpha\mathbf{K}} + \mathcal{P}_{sx}^{\alpha\mathbf{K}}). \quad (36)$$

В статическом поле

$$q_{\alpha\mathbf{K}} = \frac{Q_{\alpha\mathbf{K}}}{\omega_{\alpha\mathbf{K}}^2}. \quad (37)$$

Энергия всех диполей во внешнем поле, равная удвоенной собственной энергии кристалла с обратным знаком, приводится к сумме квадратов $Q_{\alpha\mathbf{K}}^2/\omega_{\alpha\mathbf{K}}^2$. В таблице III приведены результаты расчетов вклада инерционной

Т а б л и ц а III

Вклад энергии смещения ядер и полная энергия кристаллов NaCl, KCl, KBr, в одном из узлов которых находится точечный заряд

Кристалл	Избыточный заряд на катионе		Избыточный заряд на анионе	
	U_q (в эв)	$U_{\text{полн}} = U_q + U$	U_q	$U_{\text{полн}} = U_q + U$
NaCl	-1,843	-4,287	-2,219	-3,706
KCl	-1,356	-3,310	-2,029	-3,414
KBr	-1,431	-3,449	-1,719	-3,251

части поляризации в энергию кристалла U_q , а также полная энергия кристалла в поле точечного заряда, рассчитанная таким образом. Эта поляризационная энергия вместе с энергией Маделунга в основном определяет работу, необходимую для удаления иона из решетки. Совершенно аналогичным образом можно рассчитать и энергию взаимодействия двух зарядов, расположенных в узлах решетки близко друг от друга. Для этого нужно, как и в § 2, найти энергию кристалла в поле E_0 , вызванном двумя зарядами e_1 и e_2 , и выделить часть, пропорциональную произведению $e_1 e_2$. Результаты такого расчета, также выполненного В. И. Федорченко, приведены в таблице IV. Как видно из нее, энергия взаимодействия для минимального расстояния $r=a$ примерно в 1,5 раза больше энергии, рассчитанной по закону Кулона. Такое отличие постепенно убывает с увеличением расстояния r . Эти результаты нужно иметь в виду при нахождении

Таблица IV

Энергия взаимодействия зарядов, расположенных в соседних и близких узлах решетки, с учетом поляризации и смещений ионов

Расположение зарядов	Расстояние между зарядами	Кристалл	Энергия взаимодействия	Энергия по закону Кулона	% к закону Кулона
$s_1=1$	$r=a$	NaCl	1,377	0,873	157,8
		KCl	1,448	0,941	154,0
$s_2=2$		KBr	1,143	0,906	126,2
$s_1=1$	$r=a\sqrt{2}$	NaCl	0,954	0,617	154,5
		KCl	0,817	0,665	122,8
$s_2=1$		KBr	0,909	0,640	141,9
$s_1=2$	$r=a\sqrt{2}$	NaCl	1,006	0,617	162,9
		KCl	0,633	0,665	95,2
$s_2=2$		KBr	0,729	0,640	133,8
$s_1=1$	$r=a\sqrt{3}$	NaCl	0,431	0,504	85,5
		KCl	0,637	0,543	117,3
$s_2=2$		KBr	0,532	0,532	101,8

энергии связи электрона примесного центра, обладающего зарядом. В тех случаях, когда радиус состояния электрона сравним с постоянной решетки, потенциальная энергия существенно отличается от рассчитанной макроскопически $\frac{e^2}{\epsilon r}$.

§ 7. БЛИЖАЙШИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ

Представляет интерес аналогичный расчет энергий в других кристаллах и дальнейшее изучение поведения дефектов, в том числе подвижных, в более сложных системах, в частности в керамических соединениях, полимерах и диэлектриках, имеющих большие значения ϵ . Как мы видели, в принципе это вполне возможно. Необходимо только знать потенциальную энергию U неэлектростатических сил в решетке. Преимущество бинарных кубических кристаллов состоит просто в том, что для них U может быть выражено с помощью небольшого числа параметров. Для их определения могут служить упругие постоянные решетки и значения дисперсионной частоты. В более сложных системах (тройных и т. д.) число параметров, определяющих U , значительно возрастает и экспериментальных данных начинает не хватать. Здесь на помощь теоретику приходит новый, очень эффективный метод нейтронной спектроскопии. Исследуя рассеяние медленных нейтронов (при $T = 1-4^\circ \text{K}$) и измеряя потерю энергии в функции угла рассеяния, можно одновременно установить изменение энергии и импульса отдельных групп нейтронов. Согласно законам сохранения $\Delta \epsilon = -\hbar \omega_{\text{ак}}$ и $\Delta \mathbf{P} = -\hbar \mathbf{K}$, так как большинство актов рассеяния происходит с рождением одного фонона. Отсюда получается экспериментальная зависимость $\omega_{\text{ак}}$ от \mathbf{K} , т. е. закон дисперсии собственных колебаний кристалла. Одна, а тем более несколько таких кривых для различных ветвей и направлений волнового вектора (удобно выбрать направленный \mathbf{K} вдоль [100], [110] и [111]) представляют неоценимую находку для теоретика, так как дают возможность определить большое число параметров, входящих в U , и таким образом построить динамику решетки.

Не так давно появились работы Брокхауза и Айенгара²⁹ и Палевско-го, Хьюза, Клея и Тункело³⁰, в которых исследована дисперсия $\omega(\mathbf{K})$ в направлении [100] и [111] для германия и кремния. Характер кривых $\omega(\mathbf{K})$,

и особенно большое различие между частотами коротковолновых колебаний поперечных оптической и акустической ветвей, находится в противоречии с теорией, учитывающей взаимодействие только ближайших соседей. Хотя для неполярных кристаллов предположение о короткодействующих силах кажется вполне правдоподобным, экспериментальные кривые $\omega(\mathbf{K})$, а также температурный ход теплоемкости значительно расходятся с предсказаниями теории Хси³¹, который принимал во внимание взаимодействие только в пределах ближайших и следующих соседей (первая и вторая конфигурационные сферы). Для хорошего согласия с опытом оказывается необходимым учитывать взаимодействие в пределах шести конфигурационных сфер! Соответствующие теории, содержащие 21 параметр, были предложены Коулом и Кинке³² и Херманом³³. Авторы показали, что для хорошего согласия с опытом недостаточно учитывать взаимодействие даже в пределах первых четырех сфер, необходимо учитывать существенный вклад пятой и шестой сфер. Однако теория с таким большим числом параметров в значительной мере утрачивает ценность, сводясь просто к способу выбора интерполяционной формулы, параметры которой могут и не иметь физического значения. Бесспорным остается только вывод о значительной роли далекодействующих сил в данном кристалле.

С точки зрения представлений о короткодействующих валентных связях совершенно нельзя понять, почему взаимодействие существенно на таких больших расстояниях. М. Лэкс³⁴ предположил, что эти сравнительно далекодействующие силы обязаны квадрупольной поляризации атомов в неоднородном поле и проистекающим отсюда квадруполь-квадрупольным силам. До сих пор такие силы принимались во внимание только в одной работе Хершина³⁵. Он рассмотрел квадрупольную поляризацию в кристаллах типа NaCl и показал, что она может объяснить небольшое отклонение в этих кристаллах от соотношения Коши $C_{12} = C_{44}$.

С выводом Лэкса нельзя полностью согласиться потому, что при сравнительно быстром убывании квадруполь-квадрупольных сил с расстоянием главный вклад в U должно дать взаимодействие в пределах первых четырех сфер. Однако это взаимодействие фактически учитывается в теориях^{32,33} и все же оказывается само по себе недостаточным. Очевидно, мы имеем тут дело с настоящим далекодействием, которым может быть только диполь-дипольное взаимодействие. Это было убедительно показано Кокрэном³⁶ на примере германия. Кокрэн исходил из модели, предложенной Диком и Оверхаузером³⁷, согласно которой бинарный ионный кубический кристалл можно охарактеризовать двойным набором координат: координат остовов (ядер) и координат центров оболочек, рассматриваемых как сферы. Все эти координаты связаны квазиупругими силами, причем в уравнениях движения массами электронных оболочек можно пренебречь.

Переноса эту модель на валентные кристаллы, где оболочки атомов незамкнуты, Кокрэн ссылается на результаты Машкевича и Толыго²², где U выражено в виде квадратичной функции смещений и дипольных моментов всех атомов, и показывает, что заменой переменных «ядерно-оболочечная модель»³⁷ сводится к модели $\mathbf{u}_s^i \mathcal{P}_s^i$ в работе²². Однако непосредственное использование результатов²² для германия приводит к неправильным результатам—разрыву в бесконечность для $\omega(\mathbf{K})$. Как проверила Т. И. Кучер, матрица $C_{ss^{-1}xy}$, с помощью которой из уравнений колебаний исключаются дипольные моменты \mathcal{P}_s^i , терпит бесконечный разрыв на некоторой поверхности $F(k_x k_y k_z) = 0$ и в германии, и в кремнии. Кокрэн рассматривал несколько более общее выражение для U , в котором учитывается неэлектростатическое (обменно-дипольное по нашей терминологии) взаимодействие ближайших диполей \mathcal{P}_s^i (им пренебрегалось в

работе²², как теперь видно, без достаточного основания). При сравнительно небольшом числе параметров, часть из которых исключалась при помощи известных значений модулей упругости, Кокрэн получил для закона дисперсии хорошее согласие с опытом.

Таким образом, неэлектростатическое взаимодействие, оказывается, достаточно учитывать только для ближайших соседей, а кажущееся «дальнодействие в неполярном кристалле» обусловлено электростатическими силами между диполями, возникающими при смещениях атомов.

Работа Кокрэна наглядно показывает, насколько важную роль играют обменно-дипольные силы в атомных кристаллах. Благодаря сильному перекрытию электронных оболочек соседей при образовании валентных связей сильным оказывается и взаимное деформирующее действие атомов друг на друга. Отсюда можно заключить, что и поляризационная энергия этих кристаллов в сильно неоднородных полях будет большой.

Таким образом, мы видим, что основные проблемы теории поляризации кристаллов в основном сводятся к более общему вопросу построения динамики решетки, с одной стороны, и к изучению природы дефектов, влияющих на поляризационные свойства, с другой. Последнего вопроса мы здесь не касались, но ясно, что теория дефектов в основном упирается в проблему динамики решетки. Что касается вопроса о внутреннем поле, то в принципе он совершенно ясен, и нужно только научиться быстро рассчитывать это поле для различных структур, пользуясь известными формулами.

Если эти главные вопросы будут решены, то тем самым будет решен и вопрос о поляризации идеального кристалла в произвольном поле, а также создана основа для правильного изучения поведения дефектов решетки.

С другой стороны, мы видим, что проблема динамики решетки по мере развития теории становится все более сложной. Нам не удовлетворяет уже ни теория точечной решетки, ни теория решетки из точечных ионов и диполей. В некоторых случаях удается учитывать квадрупольную поляризацию и обменно-дипольные силы. Наконец, следует упомянуть о наиболее актуальном, по нашему мнению, вопросе о построении динамики кристалла со средним зарядом, равным дробным долям. Если атомные кристаллы алмаз, графит, Si, Ge представляют только пример кристалла с незаряженными атомами, то даже в «самых гетерополярных соединениях», как NaCl, и других щелочно-галогидных кристаллах есть основание считать заряд ионов дробным, равным 0,9e.

Строго гетерополярный кристалл является, пожалуй, недостижимым предельным случаем, а большинство соединений, таких, как MgO, ZnS, InSb, Cu₂O, не говоря уже о более сложных соединениях, как BaTiO₃ и т. д., являются лишь наполовину полярными соединениями. Кроме упомянутых работ Тенерса¹⁶ и Лундквиста¹⁵, вопрос о неполной гетерополярности рассматривался Лёвдином³⁸, а также Томисима и Асано³⁹ для кристалла ZnS. В недавних работах Поттера⁴⁰, исходя из анализа экспериментальных данных по дисперсии ϵ , n^2 и упругим свойствам, находился средний заряд в ZnS, InSb, CaSb. Мертенем⁴¹ был приведен расчет собственных частот в ZnS в приближении среднего заряда ионов.

По нашему мнению, все работы такого направления отличаются одним принципиальным положением: они оперируют с постоянными дробными зарядами. Ясно, что если объединение ионов в кристалл приводит к изменению заряда, то и всякое сжатие и растяжение кристалла и деформации более общего вида также должны приводить к изменению зарядов. Таким образом, при колебаниях решетки наряду с изменением смещений u_s^l и дипольных моментов \mathcal{P}_s^l необходимо принимать во внимание и изменение

зарядов e_s^1 и протекающие отсюда силы. В частности, и поляризация кристалла будет частично определяться изменением заряда ионов. В работе ⁴² говорится о сделанной автором попытке построить такую теорию. К сожалению, математические трудности в данном случае очень велики, и обилие неизвестных параметров затрудняет получение количественных результатов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1022 (1957); 34, 1176 (1958); 35, 522 (1958).
2. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 34, 1593 (1958).
3. К. В. Толпыго, ЖЭТФ 20, № 6, 497 (1950).
4. N. F. Mott, M. J. Littleton, Trans. Far. Soc. 34, 485 (1938).
5. E. S. Rittner, R. A. Hunter, F. K. du Pré, J. Chem. Phys. 17, № 2, 198 (1949).
6. М. Борн, Хуан Кунь, Динамика теории кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
7. P. Ewald, Ann. der Phys. 64, 253 (1921).
8. К. В. Толпыго, И. Г. Заславская, Укр. физ. ж. 1, № 3, 226 (1956).
9. G. Нескманн, Z. Kristallogr. 61, 254 (1925).
10. K. Hjendhal, Det. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math. Fys. Medd. 16, 2 (1938).
11. N. F. Mott, R. Guerneу, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1948 (см. перевод: Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, М., ИЛ, 1950).
12. B. Szigetti, Trans. Far. Soc. 45, 155 (1949).
13. B. Szigetti, Proc. Roy. Soc. A204, 51 (1951).
14. A. Eücken, A. Büchner, Z. Phys. Chem. 27, 231 (1934).
15. A. Lundquist, Ark. fys. 12, № 3, 263 (1957).
16. E. Тенерз, Ark. fys. 12, № 9, 277 (1957).
17. К. В. Толпыго, Труды ИФ АН УССР, вып. 5, 28 (1954).
18. Т. П. Кучер, К. В. Толпыго, ЖЭТФ 31, 1002 (1956).
19. К. В. Толпыго, Укр. физ. ж. 2, 242 (1957).
20. К. В. Толпыго, Укр. физ. ж. 4, № 1, 72 (1959).
21. К. В. Толпыго, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, № 2, 177 (1960); Физ. тв. тела 1, сборн. I, 211 (1959).
22. В. С. Машкевич, К. В. Толпыго, ЖЭТФ 32, № 3, 520 (1957); ДАН СССР 111, № 3, 575 (1956).
23. В. С. Машкевич, ЖЭТФ 32, 866 (1957).
24. В. С. Машкевич, ЖЭТФ 36, 108, 1736 (1957).
25. M. Lax, Phys. Rev. Lett. 1, 133 (1958).
26. M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev. 97, 39 (1955).
27. W. G. Spitzer, D. A. Kleinman, C. J. Frosch, Phys. Rev. 113, 133 (1959).
28. Kun Huang, Proc. Roy. Soc. A208, 352 (1951).
29. B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar, Phys. Rev. 108, 844 (1957); 111, 747 (1958); B. N. Brockhouse, Phys. Rev. Lett. 2, 256 (1959).
30. H. Palevsky, D. J. Hughes, W. Kley, E. Tunkelo, Phys. Rev. Lett. 2, 258 (1959).
31. Y. Hsieh, J. Chem. Phys. 22, 306 (1954).
32. M. Cole, F. Kineke, Phys. Rev. Lett. 1, 360 (1958).
33. F. Herman, J. Phys. Chem. Solids 8, 405 (1959).
34. M. Lax, Phys. Rev. Lett. 1, 133 (1958).
35. A. Herpin, J. phys. et radium 14, 611 (1953).
36. W. Cochran, Proc. Roy. Soc. A253, 260 (1959).
37. B. G. J. Dick, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 112, 90 (1958).
38. P. O. Löwdin, Ark. mat. fys. astr. A35, 9 (1948).
39. S. Asano, J. Tomishima, J. Phys. Soc. Japan 11, 644 (1956).
40. R. E. Potter, J. Phys. Chem. Solids 3, 223 (1957).
41. L. Merten, Z. Naturforsch. 13a, 662, 1067 (1958).
2. К. В. Толпыго, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 192 (1960).