

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



9124

Экз. чит. зал

P17 - 9124

В.Т.Хозяинов

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
И ЗОННАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

1975

P17 - 9124

В.Т.Хозяинов

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
И ЗОННАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

ОИЧ
БИБЛИОТЕКА

§I Введение

Опыт однозначно указывает на важную роль электронной структуры при возникновении спонтанно поляризованного состояния сегнетоэлектрика. Специфические свойства сегнетоэлектриков: обратимость поляризации под действием внешнего поля, наличие температурной точки перехода - не могут быть предсказаны по кристаллической структуре и устанавливаются только на основе диэлектрических экспериментов. Примером являются соединения типа перовскита, лишь некоторые из которых обнаруживают сегнетоэлектрические свойства, хотя структура решетки, внутренние поля и т.д. у всех соединений практически одинаковы.

Сегнетоэлектрик можно определить как систему, в которой при $T < T_K$ существует пространственно-временная область усреднения, дающая отличное от нуля среднее значение оператора электрического момента в термодинамическом квазиравновесном смысле. Область должна иметь достаточные размеры, чтобы исключить влияние формы области и получить момент как экстенсивное свойство.

Заметим, что дипольный момент, физически обнаруживаемый либо по полю, создаваемому системой, либо по поведению системы во внешнем поле, может принадлежать только пространственно-конечной системе. Математически это значит, что пространство векторов

состояний, на которых может быть определен оператор дипольного момента, не есть все пространство Гильберта, а только часть его, так как помимо условия нормировки должно выполняться еще условие $\int x^2 |\Psi|^2 dV < \infty$.

Каков бы ни был способ усреднения, мы имеем дело с подсистемой, составляющей часть кристалла. Поэтому состояния такой подсистемы являются, вообще говоря, суперпозицией состояний с заданным числом частиц. Подсистема, описываемая указанным волновым пакетом $|\Psi\rangle$, может возникнуть, например, в результате флуктуации и наличия некоторого самосогласованного корреляционного потенциала, искажающего зонную структуру. В поляризованном сегнетоэлектрике подобной коррелированной областью является по существу домен.

§2. Представления спонтанного электрического момента

Электрический момент коррелированной области кристалла определим обычной формулой

$$\vec{D} = -e \sum_i \vec{x}_i + \sum_{j,v} e_v \vec{R}_{jv}, \quad (1)$$

где \vec{x}_i - координаты обобществленных электронов, e_v и \vec{R}_{jv} - заряды и координаты эффективных ионов. Координата центра положительных зарядов определяется соотношением

$$\sum_{j,v} e_v \vec{R}_{jv} = e N \vec{x}_+, \quad (2)$$

которое следует из условия нейтральности подсистемы. Здесь N - число электронов, \vec{x}_+ в дальнейшем считаем с-числом. Тогда оператор электрического момента может быть определен как оператор, действующий в пространстве Фока:

$$\vec{D} = -e \int \Psi^+(x) (\vec{x} - \vec{x}_+) \Psi(x) dx. \quad (3)$$

Удобно записать этот оператор в представлении квазиимпульса на полной системе состояний Блоха $|n\vec{k}\rangle$, т.е. системе одноэлектронных состояний однородного кристалла (LS связь = 0):

$$\vec{D} = -e \sum_{\sigma} \sum_{n,n'} \int_{\vec{k}} d\vec{k} d\vec{k}' a_{n\sigma}^+(\vec{k}) (\vec{x} - \vec{x}_+)_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') a_{n'\sigma}(\vec{k}'). \quad (4)$$

Операторные функции $a_{n\sigma}(\vec{k})$ подчиняются обычным перестановочным соотношениям, интегрирование идет по зоне Бриллюэна.

Оператор координаты в представлении квазиимпульса, как известно, разделяется на две части, описывающие два аспекта поведения электрона в твердом теле: "объединенный кристаллический" и "локально-атомный". Именно, $\vec{x} = \vec{x}_c + \vec{X}$, причем

$$\begin{aligned} \vec{x}_{c,nn'}(\vec{k}, \vec{k}') &= \delta_{nn'} (i \vec{\nabla}_k + \vec{z}_n(\vec{k})) \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \\ \vec{X}_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') &= (1 - \delta_{nn'}) \vec{X}_{nn'}(\vec{k}) \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \end{aligned} \quad (5)$$

Следовательно, матричные элементы обеих частей оператора диагональны по квазиимпульсу, но по индексу зоны \vec{x}_c диагонален, а \vec{X} - существенно недиагонален. Формулы содержат матричные элементы

$$\vec{X}_{nn'}(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \int_{\vec{r}} u_{n'n}^*(\vec{x}) i \vec{\nabla}_x u_{n'n}(\vec{x}) d\vec{r}, \quad (6)$$

где интегрирование идет по элементарной ячейке, причем $\vec{z}_n = \vec{z}_{n'}$, $\vec{X}_{nn'} = \vec{X}_{n'n}$ при $n \neq n'$. Соответственно, оператор дипольного момента также можно представить в виде суммы внутрizonной и междузонной частей: $\vec{D} = \vec{D}^c + \vec{D}^a$, где

$$\hat{D}^a = -e \sum_{\sigma} \sum_{n, n'} \int_{\sigma} d\vec{k} a_{n\sigma}^+(\kappa) \vec{X}_{nn'}(\kappa) a_{n'\sigma}(\kappa) \quad (7)$$

и

$$\hat{D}^c = -e \sum_{\sigma} \int_{\sigma} d\vec{k} \frac{1}{2} \left\{ a_{n\sigma}^+(\kappa) [(i\vec{\nabla}_\kappa + \vec{\zeta}_n - \vec{\chi}_+) a_{n\sigma}(\kappa)] - [(i\vec{\nabla}_\kappa - \vec{\zeta}_n + \vec{\chi}_+) a_{n\sigma}^+(\kappa)] a_{n\sigma}(\kappa) \right\} \quad (8)$$

Среднее значение оператора \hat{D}^a в основном состоянии диэлектрика равно нулю. Недиagonalные члены определяют реакцию системы на внешнее поле. Гамильтониан, содержащий член $-\vec{E}\hat{D}$, недиагонален по зонам, поэтому производя диагонализацию, т.е. выбирая правильные комбинации состояний $|n\sigma\vec{k}\rangle$, находим следующее выражение для оператора индуцированного момента:

$$-e^2 \sum_{n, \sigma} \int_{\sigma} d\vec{k} a_{n\sigma}^+(\kappa) \sum_{n'} \frac{X_{nn'}^x X_{nn'}^y + X_{nn'}^y X_{nn'}^x}{\epsilon_n(\kappa) - \epsilon_{n'}(\kappa)} E_y a_{n'\sigma}(\kappa). \quad (9)$$

Будем считать рассматриваемую корреляционную область квазоднородной, так что все характеристики её являются медленно меняющимися функциями координат. Тогда можно выбрать так называемые "физические" зоны и учитывать только диагональную по зонам часть оператора \hat{D}^c .

Заметна аналогия между $\hat{D}_n^c(\vec{r})$ и обычным выражением для плотности тока в x -пространстве, причем роль "векторного потенциала" играет "смещение" $\vec{\zeta}_n(\vec{r})$. Подобно потенциалу, поле смещения $\vec{\zeta}_n(\vec{r})$ не является градиентно-фазово-инвариантным. Поскольку функции Блоха определены только с точностью до фазового множителя $e^{-i\varphi_n(\kappa)}$ мы имеем градиентное преобразование в k -пространстве:

$$\vec{\zeta}'_n(\kappa) = \vec{\zeta}_n(\kappa) + \text{grad}_\kappa \varphi_n(\kappa), \quad (10)$$

но такое, что оператор $\hat{D}_n^c(\vec{r})$ остается фазово-инвариантным, ибо происходит одновременное преобразование операторных функций

$$a'_{n\sigma}(\kappa) = e^{i\varphi_n(\kappa)} a_{n\sigma}(\kappa). \quad (11)$$

Важную роль в характеристике структуры зоны играет фазово-инвариантная величина $\vec{\omega}_n(\vec{r}) = \text{rot}_\kappa \vec{\zeta}_n(\vec{r})$. Поскольку полные операторы координат, естественно, коммутируют: $[\hat{x}^i, \hat{x}^j] = 0$, нетрудно получить следующее выражение для коммутатора:

$$[\hat{x}_c^i, \hat{x}_c^j]_n(\kappa) = i (\nabla_\kappa^i \zeta_n^j - \nabla_\kappa^j \zeta_n^i) = \omega_{ij}(\kappa) e^{i\varphi_n(\kappa)}. \quad (12)$$

Следовательно, величину $\vec{\omega}_n(\vec{r})$ можно определить формулами

$$\omega_{ij}(\kappa) = \frac{i}{2} \epsilon_{ijk} \sum_{n'} (X_{nn'}^i X_{nn'}^j - X_{nn'}^j X_{nn'}^i)(\kappa) \quad (13)$$

или

$$\vec{\omega}_n(\kappa) = i \frac{(\partial_n)^3}{V} \int_V [\vec{\nabla}_\kappa u_{nn}^+(\kappa), \vec{\nabla}_\kappa u_{nn}(\kappa)] dV. \quad (14)$$

Отсюда видим, что поле $\vec{\omega}_n(\vec{r})$ во всяком случае обращается в нуль, если функции $u_{nn}(\vec{r})$ можно выбрать действительными. В общей точке зоны Бриллюэна это можно сделать, если нет магнитного поля, а кристалл обладает симметрией инверсии. Нетрудно также видеть, что $\vec{\omega}_n(-\vec{r}) = -\vec{\omega}_n(\vec{r})$, а поэтому $\vec{\omega}_n(0) = 0$. Кроме того, $\vec{\omega}_n(\vec{r})$ обращается в нуль и в других точках высокой симметрии зоны.

Перестановочные соотношения для операторов спонтанного момента есть

$$[\hat{D}_c^i, \hat{D}_c^j] = i e^2 \sum_{n, \sigma} \int_{\sigma} d\vec{k} N_{n\sigma}(\kappa) \omega_{ij}(\kappa) e^{i\varphi_n(\kappa)}. \quad (15)$$

Следовательно, в отсутствие вырождения зон компоненты операторов

момента коммутируют только в том случае, когда $\vec{\omega}_n(\vec{k}) = 0$ по всем зонам. При наличии линии вырождения в правой части появляется член $i e^2 \oint [d\vec{r}_i, \vec{B}_n^c(\omega)]$, где интегрирование ведется по поверхностям, окружающим линии вырождения. Таким образом, в этом случае операторы не коммутируют и при $\vec{\omega}_n(\vec{k}) = 0$. В этом смысле влияние линии вырождения и линии "вихря" $\vec{\omega}_n(\vec{k})$ аналогично.

Перестановочные соотношения (15) позволяют сделать заключение, что не существует состояний, в которых $\vec{\omega}_n(\vec{k}) \neq 0$, но сколь угодно мало по всей зоне Бриллюэна. Между состояниями $\vec{\omega} = 0$ и $\vec{\omega} \neq 0$ нет непрерывного перехода, они должны быть разделены конечным энергетическим интервалом.

Средние значения операторов в \vec{k} -представлении запишем с помощью приведенных матриц плотности. Пусть

$$F(n\vec{k}_1, n\vec{k}) = \sum_{\sigma} \langle \Psi | a_{n\sigma}^{\dagger}(\vec{k}_1) a_{n\sigma}(\vec{k}) | \Psi \rangle = f(n\vec{k}_1, n\vec{k}) e^{i\chi(n\vec{k}_1, n\vec{k})}, \quad (16)$$

тогда для \vec{k} -плотности электрического момента получаем выражение

$$\vec{B}(\vec{k}) = -e \sum_n \left(-\vec{\nabla}_n \chi_n(\vec{k}_1, \vec{k})'_{i\vec{k}_1=\vec{k}} + \chi_n(\vec{k}) - \chi_n^+ \right) F_n(\vec{k}). \quad (17)$$

Здесь предполагается, что можно выбрать зоны так, что матрица $F_{n'n}(\vec{k})$ является диагональной при каждом \vec{k} ,

Фазовое преобразование состояний $|n\vec{k}\rangle$ ведет к преобразованию фазы корреляционной функции

$$\chi(n\vec{k}_1, n\vec{k}) = \chi(n\vec{k}_1, n\vec{k}) - \varphi_n(\vec{k}_1) + \varphi_n(\vec{k}). \quad (18)$$

Таким образом, появление "потенциального" поля $\vec{\zeta}_n(\vec{k}) = \text{grad}_{\vec{k}} \varphi_n(\vec{k})$ эквивалентно некоторому фазовому преобразованию. Поэтому потенциальная часть $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$ может быть устранена соответствующей фазовой калибровкой состояний $|n\vec{k}\rangle$.

Для выяснения смысла отдельных вкладов в значение момента полезно перейти к представлению локализованных функций Ваннье. Выбирая состояния $|n\vec{k}\rangle = |n, \vec{k}+\vec{K}\rangle$, где \vec{K} - вектор обратной решетки, имеем

$$|n\vec{k}\rangle = \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} \sum_j e^{i\vec{k}\vec{x}_j} |nj\rangle, \quad (19)$$

так что

$$\vec{\zeta}_n(\vec{k}) = \sum_j [\vec{x}]_{n0}^{nj} \cos \vec{k}\vec{x}_j, \quad (20)$$

где

$$[\vec{x}]_{n0}^{nj} = \int W_n^*(\vec{x}-\vec{x}_j) \vec{x} W_n(\vec{x}) d\vec{x}, \quad (21)$$

что дает возможность приближенного вычисления $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$, исходя из конкретной кристаллической структуры по степеням интегралов перекрытия локализованных функций Ваннье $W_n(\vec{x}-\vec{x}_j)$. Заметим, что, пользуясь фазовой неоднозначностью состояний $|n\vec{k}\rangle$, всегда можно задать "источники" поля $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$ и выбрать калибровку

$$\begin{aligned} \text{div}_{\vec{k}} \vec{\zeta}_n(\vec{k}) &= 0 \text{ внутри зоны,} \\ \vec{\zeta}_n \cdot \vec{n} |_{S_B} &= 0 \text{ на границе зоны.} \end{aligned} \quad (22)$$

Эта калибровка, как показано в [1], соответствует наилучшей возможной локализации функций Ваннье.

Пренебрегая интегралами перекрытия в (20-21), для электрического момента получаем выражение

$$\vec{B} = -e \sum_j (\vec{x}_j - \vec{x}_0) \sum_n F_{nj} - e \sum_n \langle \vec{\zeta}_n \rangle_B \sum_j F_{nj}, \quad (23)$$

где

$$\langle \vec{\zeta}_n \rangle_B = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_B \vec{\zeta}_n(\vec{k}) d\vec{k} = \int \vec{x} |W_n(\vec{x})|^2 d\vec{x}. \quad (24)$$

Как видно, первый член выражает зависимость от распределения электронов по состояниям $|n_j\rangle$, т.е. по ячейкам \vec{x}_j ; это можно назвать крупномасштабным или сглаженным распределением. Вторым же член определяется $\langle \vec{z}_n \rangle_B$, т.е. по существу средним значением координаты в состоянии Ванье произвольной ячейки. Этот фактор зависит от "тонкой структуры" электронных состояний. Механизмы двух вкладов должны быть, вообще говоря, различны. Вполне возможна ситуация, когда "сглаженное" распределение электронов строго коррелировано и устойчиво и слабо зависит от малых изменений полей внутри элементарных ячеек.

§3. Сегнетоэлектрический переход

Полученные ранее формулы позволяют хотя бы качественно описать механизм сегнетоэлектрической поляризации. При наличии центра инверсии и, следовательно, в отсутствие спонтанной поляризации \vec{k} -плотность дипольного момента равна нулю. Это значит, что фаза одночастичной матрицы плотности в односвязной зоне Бриллюэна имеет вид

$$\chi_n(\vec{k}, \vec{k}) = (\vec{k}' - \vec{k}, \vec{x}_+) - \int_{\vec{x}} \vec{z}_n(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (25)$$

Линейный интеграл в (25) однозначен в односвязной области \vec{k} -пространства в том случае, когда поле $\vec{z}_n(\vec{k})$ потенциально и устраняется выбором фазовой калибровки.

Поперечное поле $\vec{\omega}_n(\vec{k})$ может появиться в результате некоторой перестройки кристаллической структуры и электронных состояний. Однако само по себе появление $\vec{\omega}_n(\vec{k})$ еще не ведет к спонтанной поляризации. Действительно, новая корреляционная функция может иметь вид (25), где $\vec{z}_n(\vec{k})$ уже не потенциальный

вектор. Фаза зависит от пути, связывающего точки \vec{k}' и \vec{k} , однако, интересующий нас градиент в точке \vec{k} равен

$$\vec{\nabla}_k \chi_n(\vec{k}', \vec{k}) \Big|_{\vec{k}' = \vec{k}} = \vec{z}_n(\vec{k}) - \vec{x}_+. \quad (26)$$

Квазиклассически это следует из того, что в интеграле $\int (\vec{x}_c - \vec{x}_+) F(\vec{x}_c - \vec{x}_+) d(\vec{x}_c - \vec{x}_+)$ функция распределения должна быть четной функцией аргумента.

Заметим, что структура, в которой $\vec{\omega}_n(\vec{k}) \neq 0$ в целой области \vec{k} -пространства должна отличаться от симметричной существенной перестройкой кристаллической и электронной структур. Поэтому даже если мы и получим поляризованное состояние в результате такой перестройки, оно не имеет отношения к сегнетоэлектрическому переходу, который как раз характеризуется очень малыми изменениями структуры решетки.

В то же время мы наверняка получим полярное состояние, если фаза $\chi_n(\vec{k}', \vec{k})$ коррелированной матрицы плотности остается "жесткой" по отношению к тем малым структурным изменениям, которые приводят к появлению поперечного поля $\vec{z}_n(\vec{k})$. Такие изменения, вообще говоря, соответствуют малой однородной деформации кристалла. В представлении Ванье это соответствует устойчивости сглаженного распределения $\sum_j (\vec{x}_j - \vec{x}_+) \sum_n F_{nj} = 0$. В этом предположении получаем:

$$\vec{D} = -e \int d\vec{k} \sum_n \vec{z}_n(\vec{k}) F_n(\vec{k}) \simeq -e \sum_n \langle \vec{z}_n \rangle_B \sum_j F_{nj}. \quad (27)$$

Это соответствует известной модели Лондонов в теории сверхпроводимости [2]. Здесь модель основана на локальной в \vec{k} -пространстве связи между \vec{k} -плотностью дипольного момента и "смещением" $\vec{z}_n(\vec{k})$.

Таким образом, электрический момент возникает за счет тех электронов, сглаженная функция которых остается той же, что и в симметричном состоянии. В силу когерентности коррелированного состояния функция может меняться лишь медленно на конечной длине как в \vec{k} -, так и в \vec{x} -представлениях. В действительности, по-видимому, имеет место некоторое нелокальное интегральное соотношение, заменяющее формулу (27).

Корреляционные взаимодействия в электронной системе, конечно, очень сложны. В первом приближении можно говорить о состоянии с коррелированными парами частиц. Притяжение между электронами, необходимое для образования пар, может быть в принципе обусловлено любым подходящим взаимодействием. Этот вопрос исследуется в последующих работах, однако, само существование корреляционной области, описываемой ограниченным волновым пакетом, по-видимому, необходимо уже для самого определения дипольного момента.

§4. Вихревая структура

Требование малых, но конечных изменений пространства состояний однозначно ведет к предположению о появлении отдельных "вихревых нитей" $\vec{\omega}_n(\vec{k})$. По свойствам соленоидального вектора вихревые линии должны быть либо замкнутыми, либо уходить в бесконечность, пересекая зону Бриллюэна. Возможное расположение линий ограничивается указанными выше свойствами поля $\vec{\omega}_n(\vec{k})$.

Присутствие вихревой линии или системы линий делает область потенциальности $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$ многосвязной. Линейный интеграл $\int \vec{\zeta}_n(\vec{k}) d\vec{k}$ определяется с точностью до слагаемых $\sum m_i \Gamma_i$, где Γ_i - циклические постоянные, соответствующие однократному обходу i -той особой линии, а m_i - целые числа. Очевидно, что

$$\Gamma = \oint_L \vec{\zeta}_n(\vec{k}) d\vec{k} = \int_S \text{rot} \vec{\zeta}_n(\vec{k}) d\vec{k} = \omega S, \quad (28)$$

т.е. равно интенсивности вихревой нити = конечной величине.

Благодаря наличию вихревых линий нельзя аннулировать поле вектора $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$ во всей области соответствующим выбором фаз. Здесь снова можно ввести потенциал поля $\vec{\zeta}_n(\vec{k})$, но он уже не будет однозначным.

В случае замкнутого контура C , проводя соответствующий разрез, делающий область односвязной, получим

$$\vec{\zeta}_n(\vec{k}) = -\text{grad}_k \phi_n(\vec{k}), \quad (29)$$

где

$$\phi_n(\vec{k}) = \frac{\Gamma}{4\pi} \int_{S_C} (d\vec{k}'_n, \vec{\nabla}_{k'} \vec{\zeta}_n) \frac{1}{|\vec{k}-\vec{k}'|} = \frac{\Gamma}{4\pi} \Omega_C(\vec{k}), \quad (30)$$

причем $\Omega_C(\vec{k})$ есть телесный угол, под которым контур C виден из точки \vec{k} . Отсюда следует многозначность, так как $\Omega_C(\vec{k}) = \Omega_C(\vec{k} + 4\pi n)$. Скачок потенциала на поверхности, натянутой на контур C , есть $\phi^{(n)} - \phi^{(n-1)} = \Gamma$. Если потребовать непрерывности функций на поверхности, имеем

$$e^{i\phi_n^{(n)}} [\epsilon^{i\Gamma_n} - 1] u_{n\vec{k}} = 0,$$

поэтому

$$\Gamma_n = 2\pi m_n, \quad m_n - \text{целое}. \quad (31)$$

Нетрудно вычислить и $\langle \vec{\zeta}_n \rangle_B$:

$$\langle \vec{\zeta}_n \rangle_B = -\frac{\nu}{(2\pi)^3} \int_B \vec{\nabla}_k \phi_n(\vec{k}) d\vec{k} = -\frac{\nu}{(2\pi)^3} \oint_{S_B} \phi_n(\vec{k}) d\vec{k} + \frac{\nu}{(2\pi)^3} \int_{S'_C} [\phi_n^{(n)} - \phi_n^{(n-1)}] d\vec{k}. \quad (32)$$

Но интеграл по границе зоны исчезает вследствие периодичности $\phi_n(\vec{k})$. Поэтому

$$\langle \vec{\zeta}_n \rangle_B = \frac{\nu}{(2\pi)^3} \Gamma_n \int_{S_C} d\vec{k} = \frac{\nu}{(2\pi)^3} \int_{S_C} d\vec{k} \cdot m_n. \quad (33)$$

Другой причиной неоднозначности потенциала ϕ_n является наличие линий вырождения зон, например, линии "случайного" вырождения

в плоскости симметрии зоны [3]. В этом случае можно показать;

если энергии вырожденных зон расходятся линейно, $\Gamma = 2\pi(m+1/2)$,
если энергии расходятся квадратично, $\Gamma = 2\pi m$.

Таким образом, в случае линейного расхождения энергетических зон вообще не существует состояний, при которых $\zeta_n(\mathbf{k}) = 0$ во всей зоне Бриллюэна.

Интересно, что и геометрическая величина и расположение "вихревого" кольца (или линии вырождения) внутри зоны не произвольны, а однозначно определяются параметрами решетки кристалла. В случае кубического кристалла $0h$ кольцо конечного радиуса вообще невозможно, оно стягивается в точку. В случае тетрагональной фазы C_{4v} зона Бриллюэна сплющивается вдоль оси c . При этом уже можно удовлетворить условию (22). По методу изображений найдем единственно возможное положение кольцевой линии в плоскости симметрии зоны с радиусом $R_C = \pi \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right)$. Поэтому

$$\langle \zeta_n \rangle_B = \frac{\pi}{4} a^2 c \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right)^2 m_n \vec{f}, \quad (34)$$

где \vec{f} — единичный вектор в направлении оси c , взятый по правилу правого винта. Тогда для поляризации по формуле (27) получаем

$$\vec{P} = -e \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right)^2 v \cdot \vec{f}, \quad (35)$$

где мы положили все $m_n = 1$ и где v есть число электронов на элементарную ячейку.

Сравнение с опытом можно считать преждевременным ввиду отсутствия точных данных по тонкой структуре электронных состояний в кристаллах. Однако подстановка соответствующих величин для

$BaTiO_3$ дает $\sim 10^{-6}$ Кл/см², а для $PbTiO_3 \sim 10^{-4}$ Кл/см², т.е. правильный порядок величины.

Л и т е р а т у р а

1. B. Iount. Solid State Physics, vol. 13, p.305 (1962).
2. F. London. Superfluids, vol. 1. Phys. Rev., 74, 562 (1948).
3. Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, "Мир", М., 1970, стр. 253.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 июня 1975 года.