УДК 537.226.1

СТРУКТУРА ДИПОЛЬНОГО ТЕНЗОРА И ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

О.Е.Квятковский

Предлагается новый подход к описанию влияния дипольных сил на спектр длинноволновых оптических колебаний решетки в кристаллах со сложной решеткой. Показано, что после вычитания из дипольного тензора для сложной решетки дипольного тензора для решетки Браве кристалла оставшаяся часть, зависящая от взаимного положения подрешеток, в длинноволновом пределе эквивалентна близкодействующему взаимодействию, убывающему за пределами примитивной ячейки не медленнее чем R^{-5}. Это позволяет для выделенной дальнодействующей части диполь-дипольного взаимодействия свести задачу к решенной ранее автором задаче для кристаллов с простой решеткой и получить явное выражение для вклада дальнодействующих дипольных сил в дисперсионные частоты полярных оптических колебаний решетки, содержащее только экспериментально измеримые величины (тензоры $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и дипольных сил осциллятора $\hat{f}(\alpha)$ для моды α) и матрицу дипольных структурных констант для решетки Браве кристалла. Выделенный дипольный тензор для решетки Браве кристалла описывает диполь-дипольное взаимодействие длинноволновых флуктуаций вектора поляризации $\mathbf{P}^{\mathbf{q}}$, возникающих при полярных оптических колебаниях решетки под действием близкодействующей части электрон-электронного и электрон-ядерного взаимодействий. С использованием полученных результатов выполнены модельно-независимые расчеты вкладов дипольных сил в дисперсионные частоты полярных оптических мод с симметрией F_{1u} для $SrTiO_3$, $KTaO_3$ $KCoF_3$ и кубической фазы $BaTiO_3$ и $KNbO_3$. Показано также, что асимптотическое поведение на больших расстояниях поля Лорентца в реальном пространстве для простой кубической решетки является сильно анизотропным и имеет дальнодействующий характер.

Диполь-дипольное ($D-D$) взаимодействие оказывает существенное влияние на диэлектрические и оптические свойства и динамику решетки в диэлектриках и полупроводниках [1-5]. Неаналитическая при $\mathbf{q} = 0$ часть $D-D$ взаимодействия ($\mathbf{q}$ — приведенный волновой вектор), отвечающая за возникновение макроскопического электрического поля при длинноволновых оптических колебаниях решетки в полярных кристаллах,[1] может быть описана в рамках феноменологической теории [1,2,6,7].

[1] Следуя [5,7], будем называть кристаллы полярными, если их фононный спектр содержит хотя бы одну полярную (диполь-активную) длинноволновую оптическую моду.

В кристаллах имеется также регулярная при $\mathbf{q} = 0$ часть $D-D$ взаимодействия, обусловленная неоднородным распределением плотности заряда ядер и электронов, которая дает вклад в микроскопическое поле в поляризованном диэлектрике и существенно влияет на макроскопические диэлектрические параметры и спектр длинноволновых оптических колебаний решетки кристаллов [1–6].

Обычный подход к решению задачи о влиянии микроскопических полей на свойства поляризованного диэлектрика заключается в рассмотрении кристалла как упорядоченной совокупности неперекрывающихся (или слабо перекрывающихся) ионов, атомов или молекул, поляризуемых локальным действующим полем [1–5]. Такой подход позволяет свести исходную задачу для среды с непрерывным распределением плотности заряда электронов к более простой задаче для системы точечных диполей (и индуцированных мультиполей более высоких порядков), расположенных в узлах периодической решетки [1–5]. Существенным недостатком такого подхода является использование локального приближения для электронного отклика, характеризуемого набором электронных мультипольных поляризуемостей ионов, атомов или молекул. Во многих случаях (соединения с ковалентно-ионной связью, полупроводники), когда спектр электронных возбуждений кристалла является зонным и значительно отличается от спектра возбуждений составляющих элементов (ионов или атомов), локальное приближение неадекватно описывает электронный отклик кристалла [5]. Другим недостатком локального приближения является то, что используемые параметры, например заряды и поляризуемости ионов, не совпадают с соответствующими характеристиками свободных ионов и фактичски являются подгоночными параметрами модели, не имеющими точного микроскопического смысла.

В работе [6] показано, что задача о влиянии $D-D$ взаимодействия на диэлектрические свойства и спектр длинноволновых оптических колебаний решетки кристаллических диэлектриков и полупроводников в гармоническом приближении может быть решена точно для случая, когда матрица дипольных структурных коэффициентов кристалла полностью определяется его решеткой Браве, т.е. сингонией кристалла.[2] Это условие является ограничительным при рассмотрении динамики решетки кристаллов, что связано с тем, что как межъядерное, так и электрон-ядерное $D-D$ взаимодействия, возникающие при смещении ядер из равновесных положений, зависят в общем случае от положения атомов в примитивной ячейке кристалла [1,2,5]. Исключением являются двухатомные кубические кристаллы, для которых такая зависимость отсутствует [1,2].

В данной работе показано, что полученное в [6] решение задачи о влиянии $D-D$ взаимодействия на диэлектрические свойства и динамику решетки кристаллов допускает непосредственное обобщение на случай кристаллов произвольной симметрии, что оказывается возможным благодаря структуре дипольного тензора в кристаллах.

Как будет показано в разделе 1, дипольный тензор состоит из двух частей, одна из которых содержит вклад сильнодействующей части $D-D$ взаимодействия (убывающей как R^{-3} при $\mathbf{R} \to \infty$, где $\mathbf{R}$ — вектор решет-

[2] С помощью техники многочастичной теории возмущений [8] можно показать [9], что результаты, полученные в [6], сохраняют силу при учете ангармонизма колебаний решетки и при конечных температурах.

ки Браве) и полностью определяется решеткой Браве кристалла. Вторая часть дипольного тензора зависит от взаимного положения подрешеток, но при $\mathbf{q} = 0$ содержит лишь вклад близкодействующей части $D-D$ взаимодействия (убывающей за пределами примитивной ячейки не медленнее чем R^{-5}).

Таким образом, полученное в [6] решение сохраняет силу для дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия в кристаллах произвольной симметрии. В разделе 2 приведены результаты решения задачи о влиянии $D-D$ взаимодействия на тензоры электронной (оптической) диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и макроскопического (поперечного) эффективного заряда $\hat{Z}(s)$ и точное выражение для вклада дальнодействующей, регулярной при $\mathbf{q} = 0$ части $D-D$ взаимодействия в регулярную при $\mathbf{q} = 0$ (механическую) часть матрицы силовых постоянных кристалла $\hat{\bar{\Phi}}(0, st)$, т.е. для $\hat{\bar{\Phi}}^{DD}$. Показано, что $\hat{\bar{\Phi}}^{DD}$ можно выразить через макроскопические диэлектрические параметры $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и $\hat{Z}(s)$ и регулярную при $\mathbf{q} = 0$ часть коэффициента Фурье $\hat{A}(0)$ дипольного тензора для решетки Браве кристалла.

В разделе 3 получено явное выражение для вклада дальнодействующей, регулярной при $\mathbf{q} = 0$ части $D-D$ взаимодействия в дисперсионную частоту $\bar{\omega}(\alpha)$ произвольного длинноволнового полярного оптического колебания решетки, точнее выражение для $\bar{\omega}^2_{DD}(\alpha)$, которое содержит только экспериментально измеряемые величины ($\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и тензор $\hat{f}(\alpha)$ дипольных сил осциллятора для рассматриваемой моды α) и тензор дипольных структурных констант $\hat{A}(0)$ для решетки Браве кристалла.

В разделе 4 с использованием экспериментальных данных выполнены безмодельные расчеты $\bar{\omega}^2_{DD}(\alpha)$ для трех полярных оптических мод с симметрией F_{1u} для нескольких соединений с кубической структурой перовскита ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$, $KTaO_3$ и $KCoF_3$) и обсуждается природа сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в оксидах переходных металлов со структурой перовскита.

В Приложении приведен вывод асимптотического выражения для поля Лорентца в реальном пространстве при $\mathbf{R} \to \infty$ для простой кубической решетки.

1. Структура дипольного тензора для сложной решетки

Рассмотрим зависящий от волнового вектора коэффициент Фурье дипольного тензора для сложной решетки [1,2,6]

$$Q_{ij}(\mathbf{q}, st) = \sum_{\mathbf{R}}{}' e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{R}_s-\mathbf{R}_t)} \nabla_i \nabla_j \frac{1}{|\mathbf{R}+\mathbf{R}_s-\mathbf{R}_t|}, \tag{1}$$

где $\nabla_i = \partial/\partial x_i$; $\mathbf{R}$ — вектор решетки Браве кристалла; $\mathbf{R}_s$ — базисный вектор, определяющий положение в примитивной ячейке атома из подрешетки сорта s. Штрих у знака суммы в (1) означает условие $\mathbf{R}+\mathbf{R}_s-\mathbf{R}_t \neq 0$. Тензор $\hat{Q}(\mathbf{q}, st)$ можно представить в виде [1]

$$Q_{ij}(\mathbf{q}, st) = -\frac{4\pi}{v_0} n_i n_j + \bar{Q}_{ij}(\mathbf{q}, st), \quad \mathbf{n} = \mathbf{q}/q, \tag{2}$$

где $\hat{\bar{Q}}(\mathbf{q}, st)$ — регулярная при $\mathbf{q} = 0$ часть коэффициента Фурье дипольного тензора для сложной решетки, а v_0 — объем примитивной ячейки.

Рассмотрим также коэффициент Фурье дипольного тензора для решетки Браве кристалла

$$Q_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{-i\mathbf{qR}} \nabla_i \nabla_j \frac{1}{R} = -\frac{4\pi}{v_0} n_i n_j + A_{ij}(\mathbf{q}). \tag{3}$$

Вычитая (3) из (2), находим, что

$$\bar{Q}_{ij}(\mathbf{q}, st) = A_{ij}(\mathbf{q}) + \begin{cases} 0, & s = t, \\ \gamma_{ij}(\mathbf{q}, st), & s \neq t, \end{cases} \tag{4}$$

где

$$\gamma_{ij}(\mathbf{q}, st) = \sum_{\mathbf{R}}{}' e^{-i\mathbf{qR}} \left\{ e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)} \nabla_i \nabla_j \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|} - \nabla_i \nabla_j \frac{1}{R} \right\}. \tag{5}$$

Выражение в правой части равенства (5) можно преобразовать к виду

$$\gamma_{ij}(\mathbf{q}, st) = \left(e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)} - 1 \right) Q_{ij}(\mathbf{q}) + e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)} \nabla_i \nabla_j \frac{1}{|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|} +$$

$$+ \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)} \nabla_i \nabla_j \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|} - \frac{1}{R} \right\}. \tag{6}$$

Первое слагаемое в правой части равенства (6) обращается в нуль при $\mathbf{q} = 0$, а второе описывает D–D взаимодействие внутри примитивной ячейки. Нетрудно убедиться, что ряд в правой части равенства (6) сходится абсолютно. Для оценки скорости сходимости этого ряда можно разложить выражение в фигурных скобках в ряд по степеням $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t$ при $R > |\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|$. Учитывая наличие центра симметрии у произвольной решетки Браве, получаем, что низший член разложения, дающий ненулевой вклад в $\hat{\gamma}(0, st)$, убывает как R^{-5}. Таким образом, зависящая от положения подрешеток часть тензора $\hat{\bar{Q}}(0, st)$, т.е. $\bar{\gamma}(0, st)$, содержит вклады от взаимодействий, имеющих конечный радиус действия (второе слагаемое в (6)) и от взаимодействий, убывающих не медленнее чем R^{-5} за пределами примитивной ячейки. В результате весь вклад дальнодействующей части D–D взаимодействия в регулярную часть коэффициента Фурье при $\mathbf{q} = 0$, т.е. в матрицу дипольных структурных коэффициентов для сложной решетки $\hat{\bar{Q}}(0, st)$, содержится в матрице дипольных структурных коэффициентов для решетки Браве кристалла $\hat{A}(0)$.

Часто считают, что дальнодействующей является лишь та часть D–D взаимодействия, которая приводит к неаналитическому поведению коэффициента Фурье $\hat{Q}(\mathbf{q})$ дипольного тензора для решетки Браве кристалла

$\hat{Q}(\mathbf{R})$, т.е. что дальнодействие связано только с макроскопическим полем, возникающим в поляризованной среде [10]. Дипольный тензор для решетки Браве кристалла определяется равенством

$$Q(\mathbf{R}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{R} = 0, \\ \nabla_i \nabla_j \frac{1}{R} = \frac{3R_iR_j - \delta_{ij}R^2}{R^5}, & \mathbf{R} \neq 0. \end{cases} \tag{7}$$

В соответствии с (3) $Q(R)$ можно представить в виде суммы

$$Q_{ij}(\mathbf{R}) = Q_{ij}^M(\mathbf{R}) + Q_{ij}^A(\mathbf{R}), \tag{8}$$

где

$$Q_{ij}^M(\mathbf{R}) = -\left\langle e^{i\mathbf{qR}} \frac{4\pi}{v_0} \frac{q_iq_j}{q^2} \right\rangle_{\text{ЗБ}} = -v_0 \int\limits_{\text{ЗБ}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{qR}} \frac{4\pi}{v_0} \frac{q_iq_j}{q^2}, \tag{9}$$

$$Q_{ij}^A(R) = \left\langle e^{i\mathbf{qR}} A_{ij}(\mathbf{q}) \right\rangle_{\text{ЗБ}}. \tag{10}$$

Область интегрирования в правой части равенства (9) ограничена первой зоной Бриллюэна (ЗБ) обратной решетки.

В работе [10] содержится утверждение, что вследствие существования и непрерывности производных всех порядков для $\hat{A}(\mathbf{q})$ убывание $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ при $\mathbf{R} \to \infty$ происходит быстрее любой конечной степени $1/R$. Однако из теории рядов Фурье [11] известно, что асимптотическое поведение $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ при $\mathbf{R} \to \infty$ определяется аналитическими свойствами периодического продолжения $\hat{A}(\mathbf{q})$ из первой ЗБ на все $\mathbf{k}$-пространство. Очевидно, что это периодическое продолжение $\hat{A}(\mathbf{k})$ может иметь особенности на поверхности первой ЗБ (типа скачков самой функции или ее производных), даже если $\hat{A}(\mathbf{q})$ является аналитической (целой) функцией q_x, q_y и q_z. При наличии таких особенностей $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ будет убывать при $\mathbf{R} \to \infty$ не быстрее некоторой конечной степени $1/R$ [11].

В Приложении показано, что для простой кубической решетки Браве $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ имеет при $\mathbf{R} \to \infty$ асимптотику вида

$$Q_{xy}^A(\mathbf{R}) = \text{const} \frac{(-1)^{n_x+n_y+n_z}}{R_xR_yR_z^2}, \tag{11}$$

$$Q_{xx}^A(\mathbf{R}) = \text{const} \frac{(-1)^{n_x+n_y+n_z}}{R_x^2R_y^2R_z^2}, \tag{12}$$

где n_x, n_y и n_z — целые числа, определяющие положение узлов простой кубической решетки: $\mathbf{R} = (n_xa, n_ya, n_za)$, a — постоянная решетки. Отметим, что множители $(-1)^{n_i}/R_i^m$ возникают только для $n_i \neq 0$. Если $n_i = 0$, то соответствующий множитель $(-1)^{n_i}/R_i^m$ в правой части (11) или (12) отсутствует. Асимптотики для других недиагональных компонент Q_{ij}^A получаются из (11) циклической перестановкой индексов x, y и z.

Выражения (11) и (12) показывают, что 1) асимптотическое поведение $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ при $\mathbf{R} \to \infty$ имеет степенно́й характер с сильно анизотропной зависимостью от декартовых компонент R_x, R_y, R_z; 2) вдоль главных осей кристалла $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ убывает медленнее, чем полный дипольный тензор $\hat{Q}(\mathbf{R})$. Таким образом, обе части дипольного тензора для решетки Браве кристалла $\hat{Q}^M(\mathbf{R})$ и $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ имеют дальнодействующий характер.

2. Вклад диполь-дипольного взаимодействия в $\hat{\varepsilon}^\infty$, $\hat{Z}(s)$ и матрицу силовых постоянных кристалла

В работе [6] из точных микроскопических выражений для $\hat{\varepsilon}^\infty$, $\hat{Z}(s)$ и регулярной при $\mathbf{q} = 0$ части матрицы силовых постоянных $\hat{\hat{\Phi}}(0, st)$ [12–14] выделен вклад регулярной при $\mathbf{q} = 0$ части $D-D$ взаимодействия. Соответствующие выражения для $\hat{Z}(s)$ и $\hat{\hat{\Phi}}(0,\mathrm{st})$ (выражения (24), (25) и (36) работы [6]) содержат матрицу дипольных структурных констант для сложной решетки $\hat{\hat{Q}}(0, st)$. Учитывая результаты предыдущего раздела, можно, используя выражение (4) для $\hat{\hat{Q}}(0, st)$, выделить вклад дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия, которой соответствует матрица дипольных структурных констант для решетки Браве кристалла $\hat{A}(0)$. Оставшуюся часть $\hat{\hat{Q}}(0, st)$, описываемую матрицей $\hat{\gamma}(0, st)$, следует включить в близкодействующую часть кулоновского взаимодействия (межъядерного и электрон-ядерного).

В результате, повторяя преобразования работы [6] и восстанавливая тензорные (матричные) обозначения для всех величин, находим для тензора электронной (оптической) диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}^\infty$ следующее выражение:

$$\varepsilon_{ij}^\infty = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{v_0}\left[\left(\hat{I} - \hat{\alpha}^e \hat{A}(0)\right)^{-1} \hat{\alpha}^e\right]_{ij}, \tag{13}$$

где $\hat{\alpha}^e$ — тензор эффективной электронной поляризуемости кристалла, определяемый выраженим (19) работы [6], а $\hat{I}$ — единичный оператор.

Для тензора макроскопического эффективного заряда $\hat{Z}(s)$ получаем следующее выражение:

$$Z_{ij}(s) = \left[\left(\hat{I} - \hat{\alpha}^e \hat{A}(0)\right)^{-1}\right]_{ik} \zeta_{kj}(s), \tag{14}$$

где $\hat{\zeta}(s)$ — вклад близкодействия в $\hat{Z}(s)$, который можно получить, заменив в выражении (24) работы [6] для $\hat{Z}(s)$ все операторы $\hat{\hat{Q}}$ на $\hat{N}$ и добавив к выражению в квадратных скобках слагаемое $A^{m,1}_{\dots,k}(0)\gamma_{kj}(0, os)$.

Учитывая (13), получаем из (14) следующее выражение для $\hat{Z}(s)$:

$$Z_{ij}(s) = \left[\left(\hat{\varepsilon}^\infty - \hat{I}\right)\hat{A}(0)\frac{v_0}{4\pi} + \hat{I}\right]_{ik} \zeta_{kj}(s). \tag{15}$$

Выражение для вклада дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия в регулярную при $\mathbf{q} = 0$ часть матрицы силовых постоянных $\hat{\bar{\Phi}}^{DD}(st)$, учитывая (14), можно представить в следующем виде:

$$\hat{\bar{\Phi}}^{DD}(st) = -e^2\hat{\zeta}^+(s)\left(\hat{I} - \hat{A}(0)\hat{\alpha}^e\right)^{-1}\hat{A}(0)\hat{\zeta}(t) =$$

$$= -e^2\hat{Z}^+(s)\hat{A}(0)\left(\hat{I} - \hat{\alpha}^e\hat{A}(0)\right)\hat{Z}(t). \tag{16}$$

Учитывая (13), можно преобразовать выражение (16) к виду

$$\bar{\Phi}_{ij}^{DD}(st) = -\frac{4\pi e^2}{v_0}\sum_{k,l} Z_{ki}(s)B_{kl}Z_{lj}(t), \tag{17}$$

где

$$\hat{B} = \left(\frac{v_0}{4\pi}\hat{A}(0)\left(\hat{\varepsilon}^\infty - I\right) + \hat{I}\right)^{-1} A(0)\frac{v_0}{4\pi}. \tag{18}$$

Тензор $\hat{A}(\mathbf{q})$, определяемый для произвольной решетки Браве выражением (3), обладает следующими очевидными свойствами:

$$A_{ij}(\mathbf{q}) = A_{ji}(\mathbf{q}), \quad A_{ij}(-\mathbf{q}) = A_{ij}(\mathbf{q}), \quad \sum_i A_{ii}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{v_0}. \tag{19}$$

Для кубических решеток Браве [1]

$$A_{ij}(0) = \frac{4\pi}{3v_0}\delta_{ij}, \tag{20}$$

и соответственно для кристаллов, относящихся к кубическим классам симметрии, выражения (13), (15) и (17), (18) принимают вид

$$\varepsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi}{v_0}\alpha^e\left(1 - \frac{4\pi}{3v_0}\alpha^e\right)^{-1}, \tag{21}$$

$$Z_{ij}(s) = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}\zeta_{ij}(s), \tag{22}$$

$$\bar{\Phi}_{ij}^{DD}(st) = -\frac{4\pi e^2}{v_0}\frac{\sum_k Z_{ki}(s)Z_{kj}(t)}{\varepsilon_\infty + 2}. \tag{23}$$

Выражения (22) и (23) были получены ранее в работе [6] для двухатомных кубических кристаллов.

Учитывая результаты работы [6] и выражения (17), (18) для $\hat{\bar{\Phi}}_{ij}^{DD}(st)$, можно представить полный вклад дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия в матрицу силовых постоянных кристалла в длинноволновой области $\mathbf{q} \to 0$ в следующем виде:[3]

$$\Phi_{ij}^{DD}(\mathbf{q} \to 0, st) = \bar{\Phi}_{ij}^{DD}(0, st) + \Phi_{ij}^{M}(\mathbf{n}, st) = \frac{4\pi e^2}{v_0}\sum_{kl} Z_{ki}(s)C_{kl}(\mathbf{n})Z_{lj}(t), \tag{24}$$

---

[3] Длинноволновый предел $\mathbf{q} \to 0$ означает выполнение условия $qa \ll 1$, где a — постоянная решетки, при естественном для рассмотрения объемных свойств ограничении $qL \gg 1$, где L — минимальный размер кристалла.

где

$$C_{kl}(\mathbf{n}) = -B_{kl} + \frac{n_k n_l}{\varepsilon_\infty^{LL}(\mathbf{n})}, \qquad \mathbf{n} = \mathbf{q}/q, \tag{25}$$

$$\varepsilon_\infty^{LL}(\mathbf{n}) = \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^\infty n_i n_j. \tag{26}$$

Для кристаллов, относящихся к кубическим классам симметрии, имеем

$$C_{kl}(\mathbf{n}) = -\frac{\delta_{kl}}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{n_k n_l}{\varepsilon_\infty}. \tag{27}$$

Второе слагаемое в правой части (25) и (27) соответствует вкладу возникающего при полярных оптических колебаниях решетки макроскопического поля в полную силовую матрицу. Источником этого макроскопического поля является неаналитическая при $\mathbf{q} = 0$ часть коэффициента Фурье дипольного тензора. Первое слагаемое в (25), (27) соответствует дипольному вкладу в $\hat{\Phi}$, источником которого является регулярная при $\mathbf{q} = 0$ часть $\hat{A}(\mathbf{q})$ коэффициента Фурье дипольного тензора для решетки Браве кристалла. Хотя этот вклад в матрицу силовых постоянных имеет микроскопическую природу, он, как и вклад макроскопического поля, содержит макроскопические параметры $\hat{\varepsilon}^\infty$ и $\hat{Z}(s)$.

Как уже упоминалось выше, в общем случае имеется также близкодействующая часть $D-D$ взаимодействия, описываемая матрицей $\hat{\gamma}(0, st)$, зависящей от взаимного положения подрешеток s и t. Вообще говоря, вклад этой части $D-D$ взаимодействия следует учитывать наряду с другими вкладами близкодействия в $\hat{\hat{\Phi}}(st)$. Однако в многоатомных кристаллах с большими размерами примитивной ячейки, значительно превышающими межатомные расстояния, необходимо иметь в виду, что второе слагаемое в правой части выражения (6) для $\hat{\gamma}(st)$ ведет себя как $|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|^{-3}$ в пределах примитивной ячейки, что затрудняет описание этого взаимодействия в рамках метода силовых постоянных. В этом случае могут быть полезны грубые оценки вклада $D-D$ взаимодействия, обусловленного матрицей $\hat{\gamma}$, в матрицу силовых постоянных. Для таких оценок можно использовать, например, выражение для этого вклада в модели поляризуемых ионов из работы [5]

$$\Phi_{ij}^\gamma(0, st) = -e^2 \sum_{u,k} z^{\mathrm{ion}}(u) \left(\hat{I} - \hat{\gamma}\hat{\alpha}\right)_{ik}^{us} T_{kj}^{st}, \tag{28}$$

где

$$T_{kj}^{st} = \left[\left(\hat{I} - \hat{\gamma}\hat{\alpha}\right)^{-1} \hat{\gamma}\right]_{kj}^{st} z^{\mathrm{ion}}(t) - \sum_l \left[\left(\hat{I} - \hat{\gamma}\hat{\alpha}\right)^{-1}\right]_{kl}^{st} \sum_v \gamma_{lj}(tv) z^{\mathrm{ion}}(v). \tag{29}$$

Здесь $z^{\mathrm{ion}}(s)$ — заряд иона в подрешетке s, а $\alpha_{ij}(st) = \delta_{st}\alpha_{ij}(s)$, где $\alpha_{ij}(s)$ — тензор электронной поляризуемости иона в подрешетке s. Отметим, что в соответствующем выражении (2.14) в работе [5] был потерян знак «минус» перед всем выражением для $\hat{\Phi}^\gamma(st)$.

3. Вклад дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия в дисперсионные частоты длинноволновых полярных оптических колебаний решетки

В полярных кристаллах фононный вклад в тензор диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}(\omega)$ можно представить в виде [1,15]

$$\varepsilon_{ij}(\omega) - \varepsilon_{ij}^{\infty} = \sum_{\alpha} \frac{f_{ij}(\alpha)}{\bar{\omega}^2(\alpha) - \omega^2 - 2i\omega\gamma(\alpha,\omega)}, \tag{30}$$

где $\hat{f}(\alpha)$ — тензор дипольных сил осциллятора для моды α

$$f_{ij}(\alpha) = \frac{4\pi e^2}{v_0} \xi_i^*(\alpha)\xi_j(\alpha), \tag{31}$$

$$\xi_j(\alpha) = \sum_{s,k} Z_{jk}(s) \frac{\bar{e}_k(\alpha,s)}{\sqrt{M_s}}. \tag{32}$$

Дисперсионные частоты $\bar{\omega}(\alpha)$ и векторы поляризации $\bar{\mathbf{e}}(\alpha,s)$ являются собственными значениями и собственными векторами динамической матрицы, соответствующей «механической» (регулярной при $\mathbf{q}=0$) части матрицы силовых постоянных $\hat{\bar{\Phi}}(0,st)$, т.е. являются решениями динамического уравнения

$$\bar{\omega}^2(\alpha)\bar{e}_i(\alpha,s) = \sum_{t,j} \bar{\Phi}_{ij}(0,st)(M_s M_t)^{-1/2} \bar{e}_j(\alpha,t), \tag{33}$$

где M_s — масса атомного ядра для атомов из подрешетки s.

Учитывая, что матрицу $\hat{\bar{\Phi}}(0,st)$ можно представить в виде суммы

$$\hat{\bar{\Phi}}(0,st) = \hat{\Phi}^{sr}(0,st) + \hat{\bar{\Phi}}^{DD}(0,st), \tag{34}$$

где $\hat{\Phi}^{sr}$ — вклад близкодействующей части взаимодействия ядер и электронов кристалла [6], находим из (33) и (34), что

$$\bar{\omega}^2(\alpha) = \omega_{sr}^2(\alpha) + \bar{\omega}_{DD}^2(\alpha). \tag{35}$$

Выражение для $\bar{\omega}_{DD}^2(\alpha)$, учитывая уравнение (33) и свойство ортонормированности векторов $\bar{\mathbf{e}}(\alpha,s)$, можно представить в виде

$$\bar{\omega}_{DD}^2(\alpha) = \sum_{\substack{st\\ij}} \frac{\bar{e}_i^*(\alpha,s)}{\sqrt{M_s}} \bar{\Phi}_{ij}^{DD}(st) \frac{\bar{e}_j(\alpha,t)}{\sqrt{M_t}}. \tag{36}$$

Учитывая выражение (17) для $\hat{\bar{\Phi}}^{DD}$ и соотношения (31) и (32), находим в результате

$$\bar{\omega}_{DD}^2(\alpha) = -\sum_{ij} B_{ij} f_{ij}(\alpha), \tag{37}$$

где (см. (18))

$$B_{ij} = \left\{ \left[\frac{v_0}{4\pi} \hat{A}(0) \left(\hat{\varepsilon}^{\infty} - \hat{I} \right) + \hat{I} \right]^{-1} \hat{A}(0) \right\}_{ij} \frac{v_0}{4\pi}. \tag{38}$$

Для кристаллов, относящихся к кубическим классам симметрии, учитывая (20), находим

$$B_{ij} = -\frac{\delta_{ij}}{\varepsilon_\infty + 2}, \tag{39}$$

и соответственно

$$\bar{\omega}^2_{DD}(\alpha) = -\frac{f(\alpha)}{\varepsilon_\infty + 2}; \qquad f(\alpha) = \sum_i f_{ii}(\alpha). \tag{40}$$

Описываемый выражениями (37)–(40) вклад дальнодействующей, регулярной при $\mathbf{q} = 0$ части $D-D$ взаимодействия в частоты длинноволновых оптических колебаний решетки $\bar{\omega}(\alpha)$ отличен от нуля только для полярных колебаний, для которых $f_{ij}(\alpha) \neq 0$, и всегда уменьшает частоты $\bar{\omega}(\alpha)$ (в области устойчивости решетки). Существенно, что этот вклад является модельно-независимым, так как содержит только экспериментально измеримые величины $\hat{\varepsilon}^{\infty}$ и $\hat{f}(\alpha)$ и (обладающий макроскопической симметрией) тензор дипольных структурных констант для решетки Браве кристалла $\hat{A}(0)$, который можно найти с помощью метода Эвальда [1,2]. Вклад в $\bar{\omega}^2(\alpha)$ оставшейся, близкодействующей части $D-D$ взаимодействия, описываемой матрицей $\hat{\gamma}(0, st)$, вообще говоря, отличен от нуля для всех длинноволновых оптических мод, может быть как положительным, так и отрицательным и является модельно-зависимым.

Приведенные выше результаты получены в гармоническом приближении. Можно, однако, показать [9], что эти результаты сохраняют силу во всех порядках по ангармоническому взаимодействию фононов и электрон-фононному взаимодействию и справедливы при конечных температурах с заменой $\hat{\varepsilon}^{\infty}$, $\hat{Z}(s)$ и $\bar{\omega}(\alpha)$ на соответствующие температурно-зависящие величины. При этом под частотами $\bar{\omega}(\alpha, T)$ следует понимать решения динамического уравнения (33), в котором $\hat{\bar{\bar{\Phi}}}(0, st)$ заменена на эффективную, зависящую от температуры матрицу силовых постоянных

$$\hat{\bar{\bar{\Phi}}}^{\text{eff}}(0, st) = \hat{\bar{\bar{\Phi}}}(0, st) + \operatorname{Re} \hat{\Sigma}^{\text{ph}}(0, \omega = 0; st), \tag{41}$$

где

$$\hat{\Sigma}^{\text{ph}}(\mathbf{q}, \omega; st)$$

— оператор собственной энергии фононов, учитывающий влияние ангармонизма колебаний решетки на фононный спектр [8,15].

Определенные таким образом частоты $\bar{\omega}(\alpha, T)$ входят в точное выражение для тензора статической диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}(0)$, т.е. являются обобщенными дисперсионными частотами. Заметим также, что именно частоты $\bar{\omega}(\alpha, T)$ определяются из эксперимента при обработке оптических экспериментов по формуле (30) для $\hat{\varepsilon}(\omega)$ при условии слабой частотной дисперсии $\operatorname{Re} \hat{\Sigma}^{\text{ph}}(\omega)$ и независимо от того, имеют ли соответствующие возбуждения резонансный ($\gamma(\alpha) < \bar{\omega}(\alpha)$) или релаксационный ($\gamma(\alpha) > \bar{\omega}(\alpha)$) характер.

4. Расчеты вкладов дипольных и близкодействующих сил в дисперсионные частоты для $SrTiO_3$, $KTaO_3$, $KCoF_3$ и кубической фазы $BaTiO_3$ и $KNbO_3$

Начиная с работы Слейтера [16], во многих работах обсуждался классический дипольный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в оксидах переходных металлов со структурой перовскита [5]. Слабой стороной теории Слейтера [16] является использование модели поляризуемых сферически-симметричных ионов, не адекватной для описания электронного отклика в оксидах переходных металлов со структурой перовскита, поскольку 1) связь в комплексах MO_6 (M — переходный металл) является ковалентно-ионной [17–19], что ясно уже из подсчета числа валентных электронов, которые отдает переходный металл на одну связь; 2) большая электронная поляризуемость этих соединений связана скорее с сильно анизотропной поляризуемостью связей в цепочках M–O–M [18,19], чем с изотропной поляризуемостью ионов кислорода. Полученное выше выражение (40) для $\bar{\omega}^2_{DD}$ позволяет проанализировать роль дипольных сил в возникновении сегнетоэлектричества в соединениях со структурой перовскита, вообще не обращаясь к модельному описанию $D-D$ взаимодействия, используя лишь экспериментальные значения ε_∞, $\bar{\omega}(\alpha)$ и дипольных сил осциллятора $f(\alpha)$, известные для многих оксидов и фторидов переходных металлов, имеющих кубическую структуру перовскита, из оптических экспериментов.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения электронной диэлектрической проницаемости ε_∞, дисперсионных частот $\bar{\omega}(\alpha)$ и дипольных сил осциллятора $f(\alpha)$ для трех полярных оптических мод симметрии F_{1u} для соединений $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$, $KTaO_3$ и $KCoF_3$. Значения $\bar{\omega}(\alpha)$ и $f(\alpha)$ взяты из работ [20–23] (отражение света в инфракрасной области спектра) и [24–26] (гиперрамановское рассеяние света). Для $KCoF_3$ изменен порядок следования мод 1 и 2, поскольку, согласно [27], именно

Таблица 1

Электронная диэлектрическая проницаемость ε_∞, дисперсионные частоты $\bar{\omega}(\alpha)$ и дипольные силы осциллятора $f(\alpha)$ полярных оптических мод для нескольких кубических перовскитов

Соединение	ε_∞ [27]	$\bar{\omega}(1)$, $см^{-1}$	$f(1)$, 10^5 $см^{-2}$	$\bar{\omega}(2)$, $см^{-1}$	$f(2)$, 10^5 $см^{-2}$	$\bar{\omega}(3)$, $см^{-1}$	$f(3)$, 10^5 $см^{-2}$
$BaTiO_3$	5.3	42 [20]	22.0	182	0.73	500	2.0
(473 K)		31 [24]	–	–	–	–	–
$SrTiO_3$	5.2	86 [20]	22.9	176	1.1	544	4.62
(300 K)							
$KNbO_3$	5.76	96 [21]	21.2	198	2.16	521	8.41
(710 K)		30 [25]	–	–	–	–	–
$KTaO_3$	4.35	85 [22]	15.1	199	1.98	549	7.23
(300 K)		81 [26]	15.3	199	2.57	546	7.45
$KCoF_3$	2.07	225 [23]	1.1	139	0.38	417	1.44
(300 K)							

Таблица 2

Вычисленные по формулам (40) и (35) и данным из табл. 1 значения $|\bar{\omega}_{DD}(\alpha)|$ и отношения $\bar{\omega}^2_{DD}(\alpha)/\omega^2_{sr}(\alpha)$ для поперечных полярных оптических мод в нескольких кубических перовскитах. Для моды 1 в $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $KTaO_3$ использованы значения $\bar{\omega}(1)$ из табл. 1, полученные методом гиперрамановской спектроскопии [24–26]

Соединение	$\lvert\bar{\omega}_{DD}(1)\rvert$, см$^{-1}$	$\frac{\bar{\omega}^2_{DD}(1)}{\omega^2_{sr}(1)}$	$\lvert\bar{\omega}_{DD}(2)\rvert$, см$^{-1}$	$\frac{\bar{\omega}^2_{DD}(2)}{\omega^2_{sr}(2)}$	$\lvert\bar{\omega}_{DD}(3)\rvert$, см$^{-1}$	$\frac{\bar{\omega}^2_{DD}(3)}{\omega^2_{sr}(3)}$
$BaTiO_3$	549	−0.997	100	−0.23	165	−0.10
$SrTiO_3$	564	−0.977	124	−0.33	253	−0.18
$KNbO_3$	522	−0.997	167	−0.42	329	−0.28
$KTaO_3$	491	−0.975	177	−0.44	338	−0.27
$KCoF_3$	166	−0.35	96	−0.32	188	−0.17

мода с частотой $225\,\text{см}^{-1}$ является модой слейтеровского типа, соответствующей относительному движению подрешетки B и трех кислородных подрешеток.

В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (40) и (35) и экспериментальным данным из табл. 1 значения $|\bar{\omega}_{DD}(\alpha)|$ и отношение $\bar{\omega}^2_{DD}(\alpha)/\omega^2_{sr}(\alpha)$. Из табл. 2 видно, что для низкочастотной моды 1 слейтеровского типа [27] в оксидах Ti, Nb и Ta имеет место почти полная компенсация вкладов близкодействия и дипольных сил. Это указывает на справедливость гипотезы Слейтера [16] о дипольном механизме сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в оксидах переходных металлов с кубической структурой перовскита и на доминирующую роль в дипольном механизме неустойчивости дальнодействующей части $D-D$ взаимодействия.

В табл. 3 приведены значения эффективных силовых постоянных $\varkappa_{DD}$ и $\varkappa_{sr}$ для мод 1, 2 и 3 и соответствующие безразмерные силовые постоянные $\varkappa(\alpha)/\varkappa_0$, которые определяются следующими выражениями:

$$\varkappa_{sr}(\alpha) = \mu_\alpha \omega^2_{sr}(\alpha), \quad \varkappa_{DD}(\alpha) = \mu_\alpha \bar{\omega}^2_{DD}(\alpha), \quad \varkappa_0 = \frac{4\pi e^2}{v_0}, \tag{42}$$

где μ_α — приведенные массы, определяемые для соединения ABX_3 выражениями

$$\mu_1 = \frac{3M_B M_X}{M_B + 3M_X}, \quad \mu_2 = \frac{M_A(M_B + 3M_X)}{M_A + M_B + 3M_X}, \quad \mu_3 = \frac{2}{3}M_X. \tag{43}$$

Такой выбор приведенных масс μ_α соответствует предположению, что моды 1, 2 и 3 являются в первом приближении колебаниями типа B — O_3, A — BO_3 и O_I — $O_{II,III}$ соответственно, т.е. типа S_1, S_2 и S_3 в обозначениях работы [27].

Для сравнения в табл. 3 приведены также значения соответствующих величин для трех одномодовых двухатомных кубических кристаллов, имеющих высокую электронную поляризуемость ($\varepsilon_\infty(\text{SnTe}) = 40$, $\varepsilon_\infty(\text{BaO}) = 4$ и $\varepsilon_\infty(\text{TlCl}) = 5$), вычисленных с использованием экспериментальных данных для BaO из работы [28] и результатов работы [29].

Таблица 3

Вычисленные по формулам (42) и (43) и данным из табл. 2 вклады в эффективные силовые постоянные поперечных полярных оптических мод сил близкодействия $\varkappa_{sr}(\alpha)$ и дипольных сил $\varkappa_{DD}(\alpha)$, их отношение к $\varkappa_0 = 4\pi e^2/v_0$ и значения $\varkappa_0$ для нескольких кубических перовскитов и аналогичные величины для поперечных оптических мод в некоторых двухатомных кубических соединениях

Соединение	α	$\varkappa_{sr}$, эВ/А^2	$\varkappa_{DD}$, эВ/А^2	$\frac{\varkappa_{sr}}{\varkappa_0}$	$\frac{\varkappa_{DD}}{\varkappa_0}$	$\varkappa_0$, эВ/А^2
$BaTiO_3$	1	26.90	−26.82	9.51	−9.46	
	2	9.2	−2.1	3.3	−0.72	2.82
	3	13.8	−2.46	4.6	−0.82	
$SrTiO_3$	1	28.6	−27.9	9.4	−9.2	
	2	8.1	−2.7	2.7	−0.9	3.0
	3	14.85	−3.1	5.0	−1.0	
$KNbO_3$	1	32.0	−31.9	11.54	−11.5	
	2	7.6	−3.16	2.74	−1.14	2.78
	3	15.0	−4.3	5.4	−1.54	
$KTaO_3$	1	34.7	−33.8	12.20	−11.9	
	2	8.8	−3.86	3.1	−1.36	2.84
	3	16.7	−4.5	5.9	−1.6	
$KCoF_3$	1	8.5	−3.0	2.95	−1.04	
	2	9.1	−2.96	3.25	−1.06	2.8
	3	8.3	−1.4	2.96	−0.5	
$Sn_{0.984}Te$	1	4.45	−4.4	1.465	−1.45	4.2
BaO	1	6.76	−5.74	1.66	−1.36	4.25
TlCl	1	2.53	−2.14	0.78	−0.66	3.25

Из табл. 3 видно, что в оксидах Ti, Nb и Ta, имеющих кубическую структуру перовскита, вклад дипольных сил в эффективную силовую постоянную низкочастотной моды 1 слейтеровского типа аномально велик как по сравнению с остальными полярными модами в этих соединениях, так и по сравнению с модой слейтеровского типа в $KCoF_3$ или с мягкой сегнетоэлектрической модой в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ [29]. Из выражений (40), (31) и (32) следует, что аномально большая величина $\varkappa_{DD}(1)/\varkappa_0$ является следствием больших значений макроскопических эффективных зарядов $Z(\mathrm{B}) \approx 7$ и $Z_{\parallel}(\mathrm{O}) \approx -6$ в оксидах Ti, Nb и Ta [27] при сравнительно невысокой электронной поляризуемости (в SnTe макроскопический поперечный эффективный заряд тоже велик $Z \approx 8$ [29], однако при аномально большой электронной поляризуемости $\varepsilon_\infty \approx 40$).

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить А. Н. Лазарева за внимание к работе и полезные обсуждения результатов, а также А. К. Таганцева за стимулирующие дискуссии по теме работы.

Учитывая аналитичность $\hat{A}(\mathbf{q})$ как функции q_x, q_y и q_z и (19), можно разложить $\hat{A}(\mathbf{q})$ в ряд Маклорена вида

$$A_{ij}(\mathbf{q}) = A_{ij}(o) + \sum_{m=1}^{\infty} C^{(2m)}_{ijk_1\ldots k_{2m}} q_{k_1}\ldots q_{k_{2m}}, \tag{П.1}$$

содержащий только четные члены разложения.

Для простой кубической решетки $\mathbf{R} = (n_x a, n_y a, n_z a)$, где a — постоянная решетки,

$$Q^A_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{a^3}{(2\pi)^3}\int\limits_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_x dq_y dq_z A_{ij}(q_x, q_y, q_z)\times$$

$$\times \exp\left[i(q_x n_x + q_y n_y + q_z n_z)a\right]. \tag{П.2}$$

Подставим разложение (П.1) в (П.2). Учитывая, что диагональные компоненты $A_{ii}(\mathbf{q})$ являются четными функциями q_x, q_y и q_z, а недиагональные компоненты $A_{ij}(\mathbf{q})$ являются нечетными функциями q_i и q_j и четными функциями третьей компоненты волнового вектора, находим, что члены разложения (П.1) для диагональных и недиагональных компонент $A_{ij}(\mathbf{q})$, например для A_{xx} и A_{xy}, имеет вид

$$A^{(2m)}_{xx}(\mathbf{q}) = \sum_{l,p,r} C^{(2m)}(l,p,r) q_x^{2l} q_y^{2p} q_z^{2r}, \tag{П.3}$$

где l, p, $r \geqslant 0$ и $l + p + r = m$, и

$$A^{(2m)}_{xy}(\mathbf{q}) = \sum_{l,p} C^{(2m)}(l,p) q_x^{2l+1} q_y^{2l+1} q_z^{2p}, \tag{П.4}$$

где $l, p \geqslant 0$ и $2l + p + 1 = m$.

Таким образом, учитывая (П.2) и (П.1), (П.3), (П.4), находим, что задача сводится к изучению асимптотического поведения при $|n| \to \infty$ одномерных интегралов вида

$$I_p(n) = \int\limits_{-\pi}^{\pi} dx e^{inx} x^p. \tag{П.5}$$

При $n \neq 0$

$$I_p(n) = \begin{cases} 0, & p = 0, \\ n^{-p-1} J_p(n), & p \geqslant 1, \end{cases} \tag{П.6}$$

$$J_p(n) = \int\limits_{-n\pi}^{n\pi} dx e^{ix} x^p. \tag{П.7}$$

Используя известное выражение для стандартного интеграла в правой части равенства (П.7) [30], находим следующее асимптотическое выражение для $I_p(n)$ для $p \geqslant 1$ при $|n| \to \infty$:

$$I_p(n) = b(p) \begin{cases} \frac{(-1)^n}{n}, & p = 2l + 1, \\ \frac{(-1)^n}{n^2}, & p = 2l, \end{cases} \tag{П.8}$$

где $b(p)$ — множитель, зависящий от p, но не зависящий от n.

Рассмотрим случай общего положения, $n_x \neq 0$, $n_y \neq 0$ и $n_z \neq 0$. В этом случае, учитывая сказанное выше и (П.8), находим, что все члены разложения (П.1), (П.3), (П.4), начиная с $m = 2$ для A_{xy} и с $m = 3$ для A_{xx}, дают вклад в $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$, имеющий при $\mathbf{R} \to \infty$ асимптотику вида

$$Q^A_{xy}(\mathbf{R}) : \ \mathrm{const} \frac{(-1)^{n_x+n_y+n_z}}{R_x R_y R_z^2}, \tag{П.9}$$

$$Q^A_{xx}(\mathbf{R}) : \ \mathrm{const} \frac{(-1)^{n_x+n_y+n_z}}{R_x^2 R_y^2 R_z^2}. \tag{П.10}$$

Учитывая (П.5), нетрудно увидеть, что в случае обращения в нуль какого-либо индекса n_i соответствующий множитель $(-1)^{n_i}/R_i^p$ отсутствует в (П.9) и (П.10). С учетом этого замечания все члены разложения (П.1) дают вклады в $Q^A_{ij}(\mathbf{R})$, имеющие одну и ту же асимптотику вида (П.9) и (П.10) при $\mathbf{R} \to \infty$, откуда следует, что выражения (11) и (12) в тексте работы описывают асимптотическое поведение $\hat{Q}^A(\mathbf{R})$ при $\mathbf{R} \to \infty$.

Список литературы

[1] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
[2] Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., Ipatova I.P. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. New York: Academic Press, 1971.
[3] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.
[4] Cochran W. // Adv. Phys. 1960. V. 9. N 36. P. 387–423.
[5] Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. // УФН. 1988. Т. 154. № 1. С. 3–48.
[6] Квятковский О.Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2673–2682.
[7] Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980.
[8] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: ГИФМЛ, 1962.
[9] Квятковский О.Е. // Автореф. канд. дис. Л., 1986.
[10] Maradudin A.A. // Dynamical Properties of Solids. V. 1. Crystalline Solids, fundamentals / Ed. G.K. Horton, A.A.Maradudin. Amsterdam: North–Holland PC, 1974. P. 3–82.
[11] Смрнов В.И. Курс высшей математики. Т. 2. М.: Наука, 1967.
[12] Sham L.J. // Phys. Rev. 1969. V. 188. N 3. P. 1431–1439.
[13] Pick R.M., Cohen M.H., Martin R.M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 2. P. 910–920.
[14] Квятковский О.Е. Динамическая теория и физические свойства кристаллов / Под ред. А.Н. Лазарева. Санкт-Петербург: Наука, 1992. С. 5–40.
[15] Gowley R.A. // Adv. Phys. 1963. V. 12. N 48. P. 421–480.
[16] Slater J.C. // Phys. Rev. 1950. V. 78. N 6. P. 748–761.
[17] Толпыго К.Б. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2205–2211.

[18] Weyrich K.H., Madenach R.P. // Ferroelectrics. 1990. V. 42. N 10. P. 6416–6423.
[19] Cohen R.E., Krakauer H. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 10. P. 6416–6423.
[20] Barker A.S., Jr. // Phys. Rev. 1966. V. 145. N 2. P. 391–399.
[21] Fontana M.D., Matrat G., Servoin J.L., Gervais F. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 3. P. 488–514.
[22] Miller R.C., Spitzer W.G. // Phys. Rev. 1963. V. 129. N 1. P. 94–98.
[23] Axe J.D., Pettit G.D. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 2. P. 435–437.
[24] Vogt H., Sanjurjo J.A., Rossbroich G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5904–5910.
[25] Vogt H., Fontana M.D., Kugel G.E., Gunter P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 1. P. 410–415.
[26] Vogt H., Uwe H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 2. P. 1030–1034.
[27] Axe J.D. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 2. P. 429–435.
[28] Квятковский О.Е. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 983–990.
[29] Chang S.S., Tompson C.W., Gurmen E., Muhlestein L.D. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. N 7/8. P. 769–773.
[30] Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды (элементарные функции). М.: Наука, 1981.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
9 марта 1993 г.