

硷金属卤化物离子晶体的科希关系式*

孙家鍾 蔣栋成 周木易
(吉 林 大 学)

提 要

本文在二級微扰的近似下, 具体导出一个离子在其它离子(看作是点电荷)的晶体場中作
用能的一般表达式, 写出晶体的能密度函数, 从而导出硷金属卤化物离子晶体的各弹性系数的
表达式, 对于科希关系式的偏离作了数值計算, 并与实验結果进行比较。

如果将晶体中离子間的相互作用当做二离子力之和来研究硷金属卤化物晶体的弹性
系数, 那末, 由于每个离子都具有中心对称性, 就可导出科希关系式^[1]。实际上, 科希关系
式与实验結果有所偏离, 呂丁 (Löwdin)^[2] 曾指出这个偏离可能是由于离子間的相互作
用不具有加和性的結果。本文针对这个問題作如下研究: 在直接考虑晶体的二級微扰能
的情况下, 具体导出一个离子在其它离子(看作是点电荷)的晶体場中二級微扰能的一般
表示式, 写出晶体的能密度函数, 应用玻恩 (Born) 和黃昆的方法^[1], 导出硷金属卤化物
离子晶体各弹性系数的表示式, 对于科希关系式的偏离作了数值計算, 与实验結果进行比
較, 說明在考虑科希关系式的偏离时, 这种二級微扰能不能忽略不計。

一、离子晶体的二級微扰能

将一組直交坐标系的原点固定在晶体中某一个离子的原子核上, 晶体中任何一个离
子的位置可以用向量 $\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 表示出来:

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(k), \quad (1)$$

其中

$$\mathbf{x}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (2)$$

$$\mathbf{x}(k) = k_1 \mathbf{a}_1 + k_2 \mathbf{a}_2 + k_3 \mathbf{a}_3. \quad (3)$$

向量 $\mathbf{x}(l)$ 表示第 l 个晶胞的位置, (l_1, l_2, l_3) 为整数; 向量 $\mathbf{x}(k)$ 表示晶胞中第 k 个离子
以晶胞坐标为原点的位置; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$ 分别代表沿 x, y 和 z 方向的基向量, 并且規定以
坐标軸上和原点离子相距最近的相同离子間的距离为基向量的长度。令 $H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 代表第
 $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 个离子的哈密頓算符, 用 $H \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ 代表第 $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 和第 $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$ 个离子間的相互作用能, 則晶
体的薛定諤运动方程(原子核的位置固定不动)如下:

$$\left(\sum_{lk} H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'}' H \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \right) \Psi = E \Psi, \quad (4)$$

式中符号“'”代表求和中除去 $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 項。将 $\frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'}' H \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ 作为微扰因子求解

* 1961年7月21日收到。

方程(4), 则晶体的二级微扰能可以写成下式:

$$\Delta E_2 = \sum'_{\substack{(0)' \\ (1)' \\ (2)' \dots (t)'} } \left[\left| \left\langle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} 0 \\ t \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} n \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n \\ 2 \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} n \\ t \end{pmatrix} \right| \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'} H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}' \dots \begin{pmatrix} 0 \\ t \end{pmatrix}' \dots \begin{pmatrix} n \\ 1 \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} n \\ 2 \end{pmatrix}' \dots \begin{pmatrix} n \\ t \end{pmatrix}' \right\rangle \right|^2 \right] \times \\ \times \left[\sum_{\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}} E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \sum_{\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}'} E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' \right]^{-1}, \quad (5)$$

式中 $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}'$ 代表第 $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ 个离子的激发态。应用离子波函数的正交性质, 可以将(5)式分解为两部分, 一部分涉及二个原子同时有虚激发; 另一部分涉及只有一个原子有虚激发,

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'}' \left(\sum_{\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}'} \frac{\left| \left\langle \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right| H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}' \right\rangle \right|^2}{E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + E \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' - E \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}'} \right) + \\ \sum_{lk} \left[\sum_{l''k''} \sum_{l'''k'''}' \left(\sum_{\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}'} \frac{\left\langle \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \right| H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}' \right\rangle \left\langle \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right| H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right\rangle}{E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}'} \right) \right], \quad (6)$$

如果不考虑波函数的重选, 上式第一部分就是离子间色散作用项的总和; 第二部分方括号内的项就是一个离子在其它离子(看作是点电荷)的晶体场中的二级微扰能, 下面我们具体导出它的一般表示式。

利用 $\frac{1}{r_{ij}}$ 的双中心球坐标展开公式^[3,4,5], $H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix}$ 和 $H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix}$ 可以展开成下列级数

$$H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} = \sum_{\substack{n_k n_{k''} \\ m_k m_{k''}}} \phi(n_k, n_{k''}, m_k, m_{k''}) D_{-m_k - m_{k''}, 0}^{n_k + n_{k''}} \frac{Y_{n_k}^{m_k} Y_{n_{k''}}^{m_{k''}}}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}|^{n_{k''} + n_k + 1}}, \quad (7)$$

$$H \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} = \sum_{\substack{n_k n_{k'''} \\ m}} \theta(n_k, n_{k'''}, m) \frac{Y_{n_k}^{*m} Y_{n_{k'''}}^m}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}|^{n_{k'''} + n_k + 1}}, \quad (8)$$

$$\phi(n_k, n_{k''}, m_k, m_{k''}) = (-1)^{n_{k''} + m_k + m_{k''}} \times \\ \times \left[\frac{(n_k + n_{k''} + |m_k + m_{k''}|)! (n_k + n_{k''} - |m_k + m_{k''}|)!}{(n_k + |m_k|)! (n_{k''} + |m_{k''}|)! (n_k - |m_k|)! (n_{k''} - |m_{k''}|)!} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

$$\theta(n_k, n_{k'''}, m) = \frac{(-1)^{n_{k'''} + m} (n_k + n_{k'''})!}{[(n_k + |m|)! (n_k - |m|)! (n_{k'''} + |m|)! (n_{k'''} - |m|)!]}, \quad (10)$$

$$Y_n^m = \sum_i T_{i,n,m}, \quad (11)$$

$$T_{i,n,m} = e_i r_i^n D^n(R_i)_{m,0}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
D^n(R_i)_{m',m} = & \left[\frac{\left(n + \frac{1}{2}|m' + m| + \frac{1}{2}|m' - m|\right)! \left(n - \frac{1}{2}|m' + m| + \frac{1}{2}|m' - m|\right)!}{\left(n - \frac{1}{2}|m' + m| - \frac{1}{2}|m' - m|\right)! (|m' - m|!)^2 \left(n + \frac{1}{2}|m' + m| - \frac{1}{2}|m' - m|\right)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times e^{i(m'r+ma)} x^{\frac{1}{2}|m'-m|} (1-x)^{\frac{1}{2}|m'+m|} J_n(1+|m'-m|+|m'+m|, 1+|m'-m|, x) \\
& x = \frac{1}{2}(1 - \cos \beta), \quad (13)
\end{aligned}$$

(12) 式中 e_i 代表离子中的第 i 个电荷; (11) 式中求和是向离子中所有的电荷 e_i 求和; (13) 式中 J_n 是 Jacobi 多项式. 如果离子中的电子排布为全充满, 则它的未微扰的电子波函数 Ψ_x^0 可以写成

$$\Psi_x^0 = \prod_{i=1}^{f_x} \phi_{N_i, l_i, m_i}^0, \quad (14)$$

$$\phi_{N_i, l_i, m_i}^0 = (-1)^m \left(\frac{2l_i + 1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{N_i}^{l_i}(r_i) D^{l_i}(R_i)_{m_i, 0}, \quad (15)$$

式中 f_x 代表第 x 个离子中电子的总数; $R_{N_i}^{l_i}(r_i)$ 代表电子波函数的径向部分; $D^{l_i}(R_i)_{m_i, 0}$ 代表电子波函数的角度部分; N_i , l_i 和 m_i 分别代表主量子数、角量子数和磁量子数.

将(7)(8)和(14)代入(6)式中((6)式中 $H \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ 用和(7)式相同的展开式), 并将(6)

式分母中 $\left(E \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right)$ 用某一个数值 Δ_k 代替, 再利用下列的一些关系式^[6,7]

$$\begin{aligned}
& \sum_{x'} \langle x | Y_n^{*m} | x' \rangle \langle x' | Y_{n'}^{m'} | x \rangle \\
& = \langle x | Y_n^{*m} Y_{n'}^{m'} | x \rangle - \langle x | Y_{n'}^{m'} | x \rangle \langle x | Y_n^{*m} | x \rangle, \quad (16)
\end{aligned}$$

$$D^n(R)_{m, m_x} D^{n'}(R)_{m', m'_x} = \sum_L S_L^{n, n'} S_L^{n, n'} S_L^{n, n'} D^L(R)_{m+m', m_x+m'_x}, \quad (17)$$

$$\sum_{m=-l}^{+l} S_l^{n, n'} S_l^{n, n'} = (2l+1) \delta_{n, n'}, \quad (18)$$

$$S_L^{n, n'} S_L^{n', n} = (-1)^{n+n'+L} S_L^{n, n'} S_L^{n', n} = (-1)^{n+n'+L} S_L^{n, n'} S_L^{n', n-m}, \quad (19)$$

$$S_L^{n, n'} S_L^{n', n} = (-1)^{n+m} \left(\frac{2L+1}{2n'+1} \right)^{\frac{1}{2}} S_L^{n, n'} S_L^{n', n-m}, \quad (20)$$

$$\sum_m S_L^{n, n'} S_L^{n', n-m} S_L^{n, n'} S_L^{n', n-m} = \delta_{LL'}, \quad (21)$$

$$\sum_L (S_L^{n, n'} S_L^{n', n})^2 = 1, \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{m_s, m_t} |D_{-m_s - m_t, 0}^{n_s + n_t}|^2 \frac{(n_s + n_t + |m_s + m_t|)! (n_s + n_t - |m_s + m_t|)!}{(n_s + |m_s|)! (n_s - |m_s|)! (n_t + |m_t|)! (n_t - |m_t|)!} \\
& = \frac{(2n_s + 2n_t)!}{(2n_s)! (2n_t)!} \quad (23)
\end{aligned}$$

(式中 $S_L^{n, n'}$ 是 Wigner 系数), 则推导出

$$\Delta E_2 = \sum_{lk} \left[\frac{1}{2} \sum_{l'k'}' f(l, k; l', k') + \sum_{l''k''}' \sum_{l'''k'''}' \phi(l, k; l'', k''; l''', k''') \right], \quad (24)$$

$$f = - \sum_{n_k n_{k'}} \frac{(2n_k + 2n_{k'})!}{(2n_k)!(2n_{k'})!} \cdot \frac{\alpha_{n_k} \alpha_{n_{k'}}}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}|^{2n_k + 2n_{k'} + 2}} \cdot \frac{\Delta_k \Delta_{k'}}{\Delta_k + \Delta_{k'}}, \quad (25)$$

$$\phi = - \sum_{n_k=1}^{\infty} \frac{\alpha_k q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l' \\ k'' & k \end{pmatrix}|^{n_k+1} |\mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l' \\ k''' & k \end{pmatrix}|^{n_k+1}} \cdot P_{n_k}(\cos \Theta_k), \quad (26)$$

$$\alpha_{n_s} = \frac{1}{(2n_s + 1) \Delta_s} \sum_{N=1}^{N_s} \sum_{l=0}^{N-1} 2(2l + 1) e^2 \left[\int_0^{\infty} [R_N^l(r)]^2 r^{2n_s+2} dr + (S_{l \ 0 \ 0}^{l \ n_s})^2 \left(\int_0^{\infty} [R_N^l(r)]^2 r^{n_s+2} dr \right)^2 \right], \quad (27)$$

当 $n_s =$ 偶数,

$$S_{l \ 0 \ 0}^{l \ n_s} = (-1)^{2l + \frac{n_s}{2}} (2l + 1)^{\frac{l}{2}} \left[\frac{(2l - n_s)!}{(2l + n_s + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \frac{n_s! \left(l + \frac{n_s}{2} \right)!}{\left[\left(\frac{n_s}{2} \right)! \right]^2 (l - n_s)!}, \quad (28)$$

当 $n_s =$ 奇数,

$$S_{l \ 0 \ 0}^{l \ n_s} = 0, \quad (29)$$

式中 α_{n_s} 为 n_s 极矩的极化系数, P_n 代表勒氏多项式.

如果考虑硷金属卤化物的对称性, 则有下列关系式存在:

$$\sum_{l'}' \frac{x_a^m \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}|^n} = 0, \quad m = \text{奇数}, \quad (30)$$

$$3 \sum_{l'}' \frac{x_a^2 \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}|^n} = \sum_{l'}' \frac{1}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}|^{n-2}}, \quad (31)$$

式中 $x_a \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}$, $a = 1, 2, 3$ 表示 $\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}$ 在 x, y 和 z 方向的分量. 应用(30), (31)和下式:

$$\cos \Theta_k = \frac{\sum_a x_a \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} x_a \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix}}{|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix}| |\mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix}|}, \quad (32)$$

可以证明(24)式方括号中第二部分 [即一个离子在其它离子(看作是点电荷)的晶体场中的二级微扰能] 的偶极矩、四极矩和八极矩的作用项都等于零, 从十六极矩作用项才开始

对晶格能有贡献。显然, 计算晶格能时就不需考虑它的贡献。下面将证明, 在讨论弹性系数时, 它的偶极矩作用项仍然没有贡献, 从四极矩开始才有影响, 此贡献应加以考虑:

二、弹性系数的表示式

根据(24)式, 很容易写出能密度函数为

$$\rho = \frac{1}{2V_a} \sum'_{l'k'} V(0, k; l', k') + \frac{1}{V_a} \sum'_{l''l''', k''k'''} \phi(0, k; l'', k''; l''', k'''), \quad (33)$$

式中 V_a 代表晶胞的体积; $V(0, k; l', k')$ 代表库仑作用能、色散作用能和电子云排斥能对能密度函数的总贡献。

如果晶体中离子都离开平衡位置作微小的位移, 则引起能密度相应的改变为

$$G = G_1 + G_2, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} G_1 = d\rho = & \frac{1}{2V_a} \sum'_{l'k'} \sum_a \left(\frac{\partial V}{\partial x_a(0)} \mu_a(0) + \frac{\partial V}{\partial x_a(l')} \mu_a(l') \right) + \\ & + \frac{1}{V_a} \sum'_{l''l''', k''k'''} \sum_a \left(\frac{\partial f}{\partial x_a(0)} \mu_a(0) + \frac{\partial f}{\partial x_a(l'')} \mu_a(l'') + \frac{\partial f}{\partial x_a(l''')} \mu_a(l''') \right), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} G_2 = \frac{1}{2!} d^2\rho = & \frac{1}{4V_a} \sum'_{l'k'} \left[\sum_a \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_a(0)^2} \mu_a^2(0) + \frac{\partial^2 V}{\partial x_a(l')^2} \mu_a^2(l') + \right. \right. \\ & + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_a(0) \partial x_a(l')} \mu_a(0) \mu_a(l') \left. \right) + \sum_{a \neq a'} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_a(0) \partial x_{a'}(0)} \mu_a(0) \mu_{a'}(0) + \right. \\ & + \frac{\partial^2 V}{\partial x_a(l') \partial x_{a'}(l')} \mu_a(l') \mu_{a'}(l') + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_a(0) \partial x_{a'}(l')} \mu_a(0) \mu_{a'}(l') \left. \right) \left. \right] + \\ & + \frac{1}{2V_a} \sum'_{l''l''', k''k'''} \left[\sum_a \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_a(0)^2} \mu_a^2(0) + \frac{\partial^2 f}{\partial x_a(l'')^2} \mu_a^2(l'') + \right. \right. \\ & + \frac{\partial^2 f}{\partial x_a(l''')^2} \mu_a^2(l''') + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a(0) \partial x_a(l'')} \mu_a(0) \mu_a(l'') + \\ & + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a(0) \partial x_a(l''')} \mu_a(0) \mu_a(l''') + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a(l'') \partial x_a(l''')} \mu_a(l'') \mu_a(l''') \left. \right) \left. \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{c \neq a'} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{0}{k} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{0}{k} \right)} \mu_a \left(\frac{0}{k} \right) \mu_{a'} \left(\frac{0}{k} \right) + \frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{l''''}{k''''} \right)} \mu_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \mu_{a'} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) + \right. \\
& + \frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{l''}{k''} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right)} \mu_a \left(\frac{l''}{k''} \right) \mu_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right) + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{0}{k} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right)} \mu_a \left(\frac{0}{k} \right) \mu_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right) + \\
& \left. + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{0}{k} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{l''''}{k''''} \right)} \mu_a \left(\frac{0}{k} \right) \mu_{a'} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \partial x_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right)} \mu_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \mu_{a'} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right],
\end{aligned} \quad (36)$$

式中 $\mu_a \left(\frac{l}{k} \right)$ 表示 $dx_a \left(\frac{l}{k} \right)$ 。如果由于晶体中离子的位移所引起晶体的变形是均匀的, 则 $\mu_a \left(\frac{l}{k} \right)$ 可以表如下形:

$$\mu_a \left(\frac{l}{k} \right) = \mu_a(k) + \sum_{\beta} \mu_{a\beta} x_{\beta} \left(\frac{l}{k} \right) \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (37)$$

式中 $\mu_{a\beta}$ 是常数, 称为变形参量。

将(37)式代入(35)式, 并将 f 保留到四极矩作用项, 推导出

$$\begin{aligned}
G_1 = & \frac{1}{2V_a} \sum_{l'k'}' \sum_a \frac{V' x_a \left(\frac{l'}{k'} \right)}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'} \right) \right|} \left(\mu_a(k') - \mu_a(k) + \sum_{\beta} \mu_{a\beta} x_{\beta} \left(\frac{l'}{k'} \right) \right) + \\
& + \frac{1}{V_a} \sum_{l''k''}'' \sum_{l''''k''''}'''' \left[- \frac{2\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \right|^3 \left| \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right|^3} x_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) + \right. \\
& + \frac{6\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \right|^3 \left| \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right|^5} \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \cdot \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) x_a \left(\frac{l''}{k''} \right) - \\
& - \frac{3\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \right|^3 \left| \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right|^5} x_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) - \frac{6\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \right|^3 \left| \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right|^5} \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \cdot \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) x_a \left(\frac{l''''}{k''''} \right) + \\
& + \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \right|^3 \left| \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right|^7} \left(\mathbf{x} \left(\frac{l''''}{k''''} \right) \cdot \mathbf{x} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right)^2 x_a \left(\frac{l''}{k''} \right) \left. \right] \left(\mu_a(k'') - \right. \\
& \left. - \mu_a(k) + \sum_{\beta} \mu_{a\beta} x_{\beta} \left(\frac{l''}{k''} \right) \right)
\end{aligned} \quad (38)$$

在推导上式的过程中, 曾利用了下式:

$$\mu_a \left(\frac{l'}{k'} \right) - \mu_a \left(\frac{0}{k} \right) = \mu_a(k') - \mu_a(k) + \sum_{\beta} \mu_{a\beta} x_{\beta} \left(\frac{l'}{k'} \right). \quad (39)$$

考虑到硷金属卤化物离子晶体的对称性, 有下列关系式成立:

$$\sum_{l'} V' \frac{x_a \left(\frac{l'}{k'} \right)}{\left| \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'} \right) \right|} = 0, \quad (40)$$

$$\sum_{l'} V' \frac{x_a(l' k) x_\beta(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|} = 0, \quad \alpha \neq \beta, \quad (41)$$

$$\sum_{l'} \frac{q(k') x_a(l' k) x_\beta(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|^n} = 0, \quad \alpha \neq \beta, \quad (42)$$

$$\sum_{l'} \frac{q(k') x_a(l' k) x_\beta(l' k) x_\gamma(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|^n} = 0, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \text{ 或 } \alpha = \beta \neq \gamma, \quad (43)$$

$$\sum_{l'} \frac{q(k') x_a(l' k) x_\beta(l' k) x_\gamma^2(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|^n} = 0, \quad \alpha \neq \beta. \quad (44)$$

应用(30)、(40)、(41)、(42)、(43)和(44),得

$$\begin{aligned} G_1 = \frac{1}{V_a} \sum_a \mu_{aa} & \left[\frac{1}{2} \sum_{l' k} V' \frac{x_a^2(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|} - 3 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} x_a^2(l'' k'') - \right. \\ & - 6 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} \mathbf{x}(l''' k''') \cdot \mathbf{x}(l'' k'') x_a(l''' k''') x_a(l'' k'') + \\ & \left. + 15 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} (\mathbf{x}(l''' k''') \cdot \mathbf{x}(l'' k''))^2 x_a^2(l'' k'') \right]. \quad (45) \end{aligned}$$

由于晶体处于平衡状态时,能密度有极小值,因此 G_1 必须等于零,由(45)式得

$$\begin{aligned} & \sum_{l' k} V' \frac{x_a^2(l' k)}{|\mathbf{x}(l' k)|} - 6 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} x_a^2(l'' k'') - \\ & - 12 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} \mathbf{x}(l''' k''') \cdot \mathbf{x}(l'' k'') x_a(l''' k''') x_a(l'' k'') + \\ & + 30 \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''' k''')|^3 |\mathbf{x}(l'' k'')|^3} (\mathbf{x}(l''' k''') \cdot \mathbf{x}(l'' k''))^2 x_a^2(l'' k'') = 0, \\ & \alpha = 1, 2, 3. \quad (46) \end{aligned}$$

以上三个方程,能够用来决定晶胞体积。由于 $\alpha_k^{(1)}$ 在(46)式中不出现,得知一个离子在其它离子的晶体场中偶极矩作用项与晶胞的体积无关。显然,它们的四极矩的作用项才开始影响晶胞体积的大小。

应用(37)和(39)式,将 f 保留到四极矩作用项,由(36)式出发,经过相当长的推导和繁复的分析,得

$$G_2 = \sum_{k\alpha\beta} A_{\alpha\beta}^k \mu_\alpha(k) \mu_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha\beta\beta'} B_{\alpha\beta\beta'} \mu_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta'} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ \alpha, \alpha'}} C_{\alpha\alpha'}^{kk'} \mu_\alpha(k) \mu_{\alpha'}(k') + \\ + \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ k}} D_{\alpha\alpha'}^k \mu_{\alpha\beta} \mu_{\alpha'\beta}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha' \\ \beta\beta'}} E_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \mu_{\alpha\beta} \mu_{\alpha'\beta'}, \quad (47)$$

$$A_{\alpha\beta}^k = -\frac{1}{2V_a} \sum_{l'k'}' \left[\frac{V' x_\beta(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|} - (k'k) \right] - \\ - \frac{1}{V_a} \sum_{\substack{l'''' \\ k''''k''''}}' \left[-\frac{2\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^3} x_\beta(l''''k''') + \right. \\ + \frac{6\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^5} \mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_\beta(l''k'') - \\ - \frac{3\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^5} x_\beta(l''k'') - \\ - \frac{6\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^3} \mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_\beta(l''k'') + \\ + \left. \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^5 |\mathbf{x}(l''k'')|^7} (\mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k''))^2 x_\beta(l''k'') - (k'k'') \right], \quad (48)$$

$$B_{\alpha\beta\beta'} = \frac{1}{4V_a} \sum_{l'k'k} \frac{V' x_\beta(l'k') x_{\beta'}(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k')|} - \\ - \frac{1}{2V_a} \sum_{\substack{l'''' \\ k''''k''''}}' \left[\frac{2\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^3} x_\beta(l''''k''') x_{\beta'}(l''''k'') - \right. \\ - \frac{6\alpha_k^{(1)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^5} \mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_\beta(l''k'') x_{\beta'}(l''k'') + \\ + \frac{3\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^5} x_\beta(l''k'') x_{\beta'}(l''k'') + \\ + \frac{6\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^3 |\mathbf{x}(l''k'')|^5} \mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_\beta(l''k'') x_{\beta'}(l''k'') - \\ - \left. \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(l''''k''')|^5 |\mathbf{x}(l''k'')|^7} (\mathbf{x}(l''''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k''))^2 x_\beta(l''k'') x_{\beta'}(l''k'') \right], \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
D_{aa'\beta}^k = & -\frac{1}{2V_a} \sum_{l'k'} \left[\left(\frac{V''}{V''} \frac{x_a(l'k') x_{a'}(l'k') x_\beta(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^2} - \right. \right. \\
& \left. \left. - V' \frac{x_a(l'k') x_{a'}(l'k') x_\beta(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^3} \right) - (k'k') \right] - \\
& -\frac{1}{V_a} \sum_{k''k'''} \left[\left(\frac{6\alpha_k^{(1)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^5} (x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') + \right. \right. \\
& + x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'')) x_\beta(l''k'') + \\
& + \frac{6\alpha_k^{(1)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^5} x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l'''k''') + \\
& + \frac{6\alpha_k^{(1)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^5 |\mathbf{x}(l'''k''')|^3} x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'') x_\beta(l''k'') - \\
& - \frac{18\alpha_k^{(1)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^5} \mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l'''k''') - \\
& - \frac{30\alpha_k^{(1)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} \mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l''k'') - \\
& - \frac{6\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^5 |\mathbf{x}(l'''k''')|^5} x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'') x_\beta(l''k'') - \frac{3\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^5 |\mathbf{x}(l'''k''')|^5} \times \\
& \times (2x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'') - 3x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''')) x_\beta(l'''k''') - \\
& - \frac{75\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^7 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} (\mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k''))^2 x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l'''k''') + \\
& + \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l''k'') + \\
& + \frac{30\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^5 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} \mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') (x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') + \\
& + x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'')) x_\beta(l'''k''') + \frac{30\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^5 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} \times \\
& \times \mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_a(l'''k''') x_{a'}(l''k'') x_\beta(l'''k''') + \\
& + \frac{30\alpha_k^{(2)} q(k'') q(k''') e^2}{|\mathbf{x}(l''k'')|^3 |\mathbf{x}(l'''k''')|^7} \mathbf{x}(l'''k''') \cdot \mathbf{x}(l''k'') x_a(l''k'') x_{a'}(l'''k''') x_\beta(l'''k''') -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{105\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^9} x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) - (k, k'') \Big], \quad (50) \\
E_{aa'\beta\beta'} = & \frac{1}{2V_a} \sum'_{l''k'} \left[V'' \frac{x_a(l'k) x_{a'}(l'k) x_\beta(l'k) x_{\beta'}(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^2} - \right. \\
& \left. - V' \frac{x_a(l'k) x_{a'}(l'k) x_\beta(l'k) x_{\beta'}(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^3} \right] + \\
& + \frac{1}{V_a} \sum'_{\substack{l''''k'''' \\ k''''k''''}} \left[\frac{6\alpha_k^{(1)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^5} (x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \right. \\
& + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \\
& + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k)) - \frac{18\alpha_k^{(1)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^5} \times \\
& \times \mathbf{x}(l''''k) \cdot \mathbf{x}(l''k) x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) - \frac{30\alpha_k^{(1)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^7} \times \\
& \times \mathbf{x}(l''''k) \cdot \mathbf{x}(l''k) x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) - \frac{\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^5} \times \\
& \times (6x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + 6x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) - \\
& - 9x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k)) - \frac{75\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^7|\mathbf{x}(l''k)|^7} \times \\
& \times (\mathbf{x}(l''''k) \cdot \mathbf{x}(l''k))^2 x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \\
& + \frac{15\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^7} \times x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \\
& + \frac{30\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^7} \mathbf{x}(l''''k) \cdot \mathbf{x}(l''k) \times (x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \\
& + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) + \\
& + x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k)) - \\
& - \frac{105\alpha_k^{(2)}q(k''')q(k'')e^2}{|\mathbf{x}(l''''k)|^3|\mathbf{x}(l''k)|^9} (\mathbf{x}(l''''k) \cdot \mathbf{x}(l''k))^2 x_a(l''k) x_{a'}(l''k) x_\beta(l''k) x_{\beta'}(l''k) \Big]. \quad (51)
\end{aligned}$$

因为下面討論中用不到 $C_{aa'}^{kk'}$ 具体的内容, 所以不写出它的表示式、应用(30)、(40)、(41)、(42)、(43)和(44), 从(48)和(49)可以分别証明

$$A_{a\beta}^k = 0, \quad (52)$$

$$D_{aa'\beta}^k = 0. \quad (53)$$

与(52)和(53)証明相仿, 再应用(46)式, 得

$$B_{a\beta\beta'} = 0. \quad (54)$$

从(51)式不难証明下列关系式成立:

$$E_{aa'\beta\beta'} = E_{\beta a' a \beta'} = E_{a \beta' \beta a'} = E_{\beta \beta' a a'}, \quad (55)$$

由于上式的对称关系, 我們引入另一組佛克脱 (Voigt) 符号代替 $\mu_{a\beta}$ 如下:

$$S_\rho = \mu_{a\beta} + \mu_{\beta a}, \quad \beta \neq a, \quad (56)$$

$$S_\rho = \mu_{a\beta}, \quad \beta = a,$$

而 ρ 和 α, β 对应关系如下:

ρ	1	2	3	4	5	6
(α, β)	11	22	33	23(32)	31(13)	12(21)

(57)

应用(46)、(52)、(53)和(54), 并采用符号(56), 則 G 可以写成下式:

$$G = \frac{1}{2} \sum_{ka} \sum_{k'a'} C_{aa'}^{kk'} \mu_a(k) \mu_{a'}(k') + \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} T_{\rho\sigma} S_\rho S_\sigma, \quad (58)$$

式中 $T_{\rho\sigma} = E_{aa'\beta\beta'}$, $\mu(k)$ 称为内部应变; S_ρ 称为外部应变. 当晶体弹性变形时, 相应的有内部应变产生, 它使得由晶体变形而引起的能量密度改变值 G 减少到最小, 即

$$0 = \frac{\partial G}{\partial \mu_a(k)} = \sum_{k'a'} C_{aa'}^{kk'} \mu_{a'}(k'). \quad (59)$$

上式告訴我們对于硷金属卤化物离子晶体而言, 一个純粹的外部应变自动的保持晶体中所有的离子处在平衡位置, 沒有内部应变产生.

利用(59)式, (58)式化簡为

$$G = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} T_{\rho\sigma} S_\rho S_\sigma, \quad (60)$$

由上式立刻导出 Hook 定律:

$$Z_\rho = \frac{\partial G}{\partial S_\rho} = \sum_{\sigma} T_{\rho\sigma} S_\sigma, \quad (61)$$

即弹性应力为弹性应变的綫性組合, $T_{\rho\sigma}$ 称为弹性系数.

以下討論弹性系数 $\{T_{\rho\sigma}\}$, 由(51)式容易証明:

$$T_{\rho\sigma} = T_{\sigma\rho}, \quad \rho, \sigma = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (62)$$

因此在 36 个弹性系数中, 只有 21 个是独立的, 再利用 (30)、(40)、(41)、(42)、(43)和(44), 由(51)式得知, 这 21 个弹性系数中, 仅有 9 个弹性系数不等于零, 并且它們之間存在下列关系:

$$\begin{aligned} T_{11} &= T_{22} = T_{33}, \\ T_{12} &= T_{13} = T_{23}, \\ T_{44} &= T_{55} = T_{66}, \end{aligned} \quad (63)$$

其中

$$\begin{aligned}
 T_{12} = & \frac{1}{2V_a} \sum'_{l'k'} \left[V'' \frac{x_1^4(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^2} - V' \frac{x_1^4(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^3} \right] + \frac{1}{V_a} \sum'_{k''k'''} \left[- \frac{3\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^5} \times \right. \\
 & \times x_1^2(k''') x_1^2(k'') - \frac{75\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^7 |\mathbf{x}(k'')|^7} \cdot \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^2(k''') x_1^2(k'') + \\
 & + \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^3 |\mathbf{x}(k'')|^7} x_1^4(k'') + \frac{120\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^7} x_1^2(k''') x_1^4(k'') - \\
 & \left. - \frac{105\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^9} \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^4(k'') \right]. \quad (64)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{12} = & \frac{1}{2V_a} \sum'_{l'k'} \left[V'' \frac{x_1^2(l'k) x_2^2(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^2} - V' \frac{x_1^2(l'k) x_2^2(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^3} \right] + \\
 & + \frac{1}{V_a} \sum'_{k''k'''} \left[\frac{9\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^5} x_1^2(k''') x_2^2(k'') - \frac{75\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^7 |\mathbf{x}(k'')|^7} \times \right. \\
 & \times \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^2(k''') x_2^2(k'') + \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^3 |\mathbf{x}(k'')|^7} x_1^2(k''') x_2^4(k'') + \\
 & + \frac{60\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^7} (x_1^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'') + x_2^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'')) - \\
 & \left. - \frac{105\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^9} \cdot \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^2(k'') x_2^2(k'') \right], \quad (65)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{44} = & \frac{1}{2V_a} \sum'_{l'k'} \left[V'' \frac{x_1^2(l'k) x_2^2(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^2} - V' \frac{x_1^2(l'k) x_2^2(l'k)}{|\mathbf{x}(l'k)|^3} \right] + \\
 & + \frac{1}{V_a} \sum'_{k''k'''} \left[- \frac{6\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^5} x_1^2(k''') x_2^2(k'') - \frac{150\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^7 |\mathbf{x}(k'')|^7} \times \right. \\
 & \times x_1^2(k''') x_2^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'') + \frac{15\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^3 |\mathbf{x}(k'')|^7} \cdot x_1^2(k'') x_2^2(k'') + \\
 & + \frac{60\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^7} (x_1^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'') + x_2^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'')) - \\
 & \left. - \frac{105\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^9} \cdot \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^2(k'') x_2^2(k'') \right]. \quad (66)
 \end{aligned}$$

由(64)、(65)和(66)可以看出,一个离子在其它离子晶体場中二級微扰能的偶极矩作用項与弹性系数无关,它的四极矩作用項开始对弹性系数有貢獻。从(65)和(66)式,可以得到

$$\begin{aligned}
 T_{12} - T_{14} = & \frac{15}{V_a} \sum'_{k''k'''} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^5 |\mathbf{x}(k'')|^5} x_1^2(k''') x_2^2(k'') + \\
 & + \frac{150}{V_a} \sum'_{k''k'''} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^7 |\mathbf{x}(k'')|^7} x_1^2(k''') x_2^2(k''') x_1^2(k'') x_2^2(k'') - \\
 & - \frac{75}{V_a} \sum'_{k''k'''} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{|\mathbf{x}(k''')|^7 |\mathbf{x}(k'')|^7} \sum_a x_a^2(k''') x_a^2(k'') x_1^2(k''') x_2^2(k'').
 \end{aligned} \quad (67)$$

三、数值計算

本节应用(67)式,对科希关系式的偏离进行数值計算。应用下列关系式:

$$2 \sum'_{l'k'} \frac{q(k') x_a^2(l'k') x_\beta^2(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^7} = \sum'_{l'k'} \frac{q(k') x_a^2(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^5} - \sum'_{l'k'} \frac{q(k') x_a^4(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^7}, \quad \alpha \neq \beta. \quad (68)$$

可将(67)式化簡为

$$\begin{aligned}
 T_{12} - T_{44} = & \frac{1.875}{d^3} (\alpha_+^{(2)} + \alpha_-^{(2)}) e^2 \times \\
 & \times \left[9 \left(\sum'_{l'k'} \frac{x_1^2(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^5} \right)^2 + 25 \left(\sum'_{l'k'} \frac{x_1^4(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^7} \right)^2 - \right. \\
 & \left. - 30 \left(\sum'_{l'k'} \frac{x_1^4(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^7} \right) \left(\sum'_{l'k'} \frac{x_1^2(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^5} \right) \right], \quad (69)
 \end{aligned}$$

式中 d 代表砷金属卤化物晶体中正負离子間最近的距离。对于 NaCl 型离子晶体,埃頻^[8] (Herpin) 曾計算出

$$\sum'_{l'k'} \frac{x_1^2(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^5} = \frac{1.6}{d^3}, \quad (70)$$

$$\sum'_{l'k'} \frac{x_1^4(l'k')}{|\mathbf{x}(l'k')|^7} = \frac{1.426}{d^3}, \quad (71)$$

将(70)和(71)式代入(69)式,得

$$T_{12} - T_{44} = \frac{10.144}{d^9} (\alpha_+^{(2)} + \alpha_-^{(2)}) e^2. \quad (72)$$

由于目前四极矩极化系数 $\alpha^{(2)}$ 没有实验数据, 如果利用(27)式计算, 其误差也很难估计. 这里我们用另一种近似方法(见附录)推导出四极矩极化系数为

$$\alpha^{(2)} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\alpha^2 h\nu}{f_s e^2}, \quad (73)$$

α 代表偶极矩极化系数; ν 代表离子的主频率 (Main Frequency), 对于正离子 $h\nu_+$ 可以用第二离解能代替, 负离子 $h\nu_-$ 可以用电子亲和势代替; f_s 代表对离子间相互作用有影响的电子数. 将(73)代入(72)式, 得

$$T_{12} - T_{44} = \frac{3.804}{d^9} \left[\frac{(\alpha_+)^2 h\nu_+}{f_{s+}} + \frac{(\alpha_-)^2 h\nu_-}{f_{s-}} \right], \quad (74)$$

应用上式计算科希关系式的偏离时, α_+ 和 α_- 用泡令^[9] (Pauling) 的结果; $h\nu_+$ 用梅逸^[10] (Mayer) 由光谱计算出的数值; $h\nu_-$ 用离子的第二离解能; f_{s+} 和 f_{s-} 前人^[10,11] 曾建议用离子的最外层电子数, 本文对于 Li^+ 离子用 2, 其它离子用 8, 由(74)式计算出的数值列入表 1 中的第 7 列, 由第 7 列数值的规律可以看出, KCl 的偏离比 KF 的偏离大, RbF 的偏离比 KF 的偏离大, 似乎是不合理的. 如果在 f_s 中适当考虑底一层电子的贡献(显然, 它对四极矩的贡献不会很大), 就会消除这种不合理的情况. 本文假设低一层电子对 f_s 的贡献为电子数的 20%, 也就是将 f_s 用离子的最外层电子数和低一层电子数的 20% 的总和代替, 由(74)式计算出的数值列入表中的第八列.

表 1 碱金属卤化物科希关系式偏离的数值结果

	d 10 ⁻⁸ 厘米	α_+ 10 ⁻²⁴ 厘米 ³	α_- 10 ⁻²⁴ 厘米 ³	$h\nu_+$ 10 ⁻¹² 尔格/ 分子	$h\nu_-$ 10 ⁻¹² 尔格/ 分子	理论值 $T_{12} - T_{44}$ 10 ⁸ 达因/ 厘米 ³	理论值 $T_{12} - T_{44}$ 10 ⁸ 达因/ 厘米 ²	实验值 $T_{12} - T_{44}$ 10 ⁸ 达因/ 厘米 ³
LiF	2.010	0.03	1.04	121.146	24.3	237.2	226.1	
LiCl	2.572		3.66		17.5	227.1	189.3	
LiBr	2.745		4.77		15.3	186.9	129.0	
LiI	3.000		7.10		13.3	162.1	111.8	
NaF	2.310	0.18		75.762	22.2	123.3	117.4	
NaCl	2.814				16.4	105.0	88.8	90
NaBr	2.981				14.5	90.8	64.3	
NaI	3.231				12.8	83.1	58.1	
KF	2.665	0.83		50.961	19.6	39.5	34.7	
KCl	3.139				16.1	40.4	33.7	20
KBr	3.293				14.2	37.4	26.3	15
KI	3.526				12.3	37.0	25.8	40
RbF	2.815	1.40		44.053	18.5	45.6	33.7	30
RbCl	3.270				15.7	33.0	26.1	
RbBr	3.427				13.8	29.2	20.1	
RbI	3.663				12.0	27.6	19.1	

上表中的实验值系采用参考文献[8]中表 III 所列的数值. 由于计算四极矩极化系数采用的是近似公式(73), 而 T_{12} 和 T_{44} 的实验值相减 ($T_{12} - T_{44}$) 使得有效数值被减去, 因而其

精确程度也是值得怀疑的,所以很难說理論值和实验值的符合程度有多准确,但采用近似公式(73)还不影响数量級(馬金諾^[11] (Margenau) 曾經用同样的近似方法計算分子間相互作用,并与其它方法进行比較的結果),它們的数量級仍是可靠的,因此我們認為在考虑砷金属卤化物科希关系式偏离时,一个离子在其它离子晶体場中二級微扰能的四极矩作用項不能忽略不計。

总之,由能密度函数(33)式出发,考虑砷金属卤化物中每个离子的中心对称性計算晶格能时,一个离子在其它离子晶体場中二級微扰能可以忽略不計(因为到十六极矩作用項才有貢獻),但討論彈性問題时,它的四极矩作用項就有貢獻,不能忽略。

进一步考虑晶体中的离子沒有中心对称性的物質,如 ZnS 和 CaF₂, 我們得知^[12,13] 这种离子晶体的弹性系数 $T_{12} - T_{44}$ 的偏离比砷金属卤化物的大許多。由以上的討論,我們初步推想,它們仍然是立方晶系,离子的电子云分布仍为球状,可能由于晶体中的离子沒有中心对称性,因此一个离子在其它离子晶体場中作用能的偶极矩作用項就有貢獻,从而使弹性系数 $T_{12} - T_{44}$ 偏离相当的大。显然,此时本文的方法已不适用,應該用长波的方法处理。

附 录

本节給出了 α_n 的另一表示式,这个公式用起来非常方便,只需要知道某些可以測定的物理量,很快的可以得到 α_n 的数值。但是應該注意到,在推导的过程中,我們采用了馬金諾^[11] (Margenau) 曾經用来推导色散作用能的方法,这个方法是有缺点的,因为忽略了泡利原理,假定所有电子都处在同一个基态。

首先考虑离子中只有一个电子的情况,将晶体中每一个离子都看做一个具有电荷 e 的三度空間的諧振子,并假定諧振子的三个振動頻率 ν 都相等,在这种情况下,离子的未微扰的本征函数和本征值为

$$\Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 = H_{n_1}(\beta^{\frac{1}{2}}x)e^{-\frac{\beta}{2}x^2} H_{n_2}(\beta^{\frac{1}{2}}y)e^{-\frac{\beta}{2}y^2} H_{n_3}(\beta^{\frac{1}{2}}z)e^{-\frac{\beta}{2}z^2}, \quad \beta = e^2/ah\nu, \quad (75)$$

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)h\nu, \quad n = n_1 + n_2 + n_3,$$

上式中的 α 是 k 离子的偶极矩的极化系数,和(27)式所定义的极化系数 α_1 的关系如下:

$$\alpha = 2\alpha_1, \quad (76)$$

(75)式中 H_n 是厄米多項式,如果仅考虑偶极矩、四极矩和八极矩作用的情况下,将(75)式代入(6)式的第二部分,可以得到第 k 个离子在其它离子的晶体場中的二級微扰能如下:

$$\sum_{l''k''} \sum_{l'''k'''} \phi(l, k; l'', k''; l''', k'''), \quad (77)$$

式中

$$\begin{aligned} & \phi(l, k; l'', k''; l''', k''') = \\ & = - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{1}{n h \nu} \left\langle o o o \left| V \begin{pmatrix} l & l'' \\ k & k'' \end{pmatrix} \right| n_1 n_2 n_3 \right\rangle \left\langle n_1 n_2 n_3 \left| V \begin{pmatrix} l & l''' \\ k & k''' \end{pmatrix} \right| o o o \right\rangle, \\ & \quad (n_1 + n_2 + n_3 = n), \end{aligned} \quad (78)$$

$$\begin{aligned}
V\left(\begin{smallmatrix} l & l'' \\ k & k'' \end{smallmatrix}\right) &= \left\langle o_{k''} o_{k''} o_{k''} \left| H\left(\begin{smallmatrix} l & l'' \\ k & k'' \end{smallmatrix}\right) \right| o_{k''} o_{k''} o_{k''} \right\rangle = \\
&= -z \frac{q(k'')e^2}{\left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^2} - \left(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2 \right) \frac{q(k'')e^2}{\left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^3} - \\
&\quad - \left(z^3 - \frac{3}{2}zx^2 - \frac{3}{2}zy^2 \right) \frac{q(k'')e^2}{\left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^4}.
\end{aligned} \tag{79}$$

$$\begin{aligned}
V\left(\begin{smallmatrix} l & l''' \\ k & k''' \end{smallmatrix}\right) &= \left\langle o_{k'''} o_{k'''} o_{k'''} \left| H\left(\begin{smallmatrix} l & l''' \\ k & k''' \end{smallmatrix}\right) \right| o_{k'''} o_{k'''} o_{k'''} \right\rangle = \\
&= - \left[\sqrt{\frac{1}{6}}(x+iy)A_1^{+1} + \sqrt{\frac{1}{3}}zA_1 - \sqrt{\frac{1}{6}}(x-iy)A_1^{-1} \right] \frac{q(k''')e^2}{\sqrt{4\pi} \left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^2} + \\
&\quad + \left[\sqrt{\frac{3}{40}}(x^2-y^2+i2xy)A_2^{+2} + \sqrt{\frac{3}{10}}(xz+iyz)A_2^{+1} + \right. \\
&\quad + \sqrt{\frac{1}{20}}(2z^2-x^2-y^2)A_2 - \sqrt{\frac{3}{10}}(xy-iyz)A_2^{-1} + \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{40}}(x^2-y^2-i2xy)A_2^{-2} \right] \frac{q(k''')e^2}{\sqrt{4\pi} \left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^3} - \\
&\quad - \left[\sqrt{\frac{5}{112}}(x^3-3xy^2+i3yx^2-iy^3)A_3^{+3} + \right. \\
&\quad + \sqrt{\frac{15}{56}}(zx^2-zy^2+i2xyz)A_3^{+2} + \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{112}}(4xz^2-xy^2+x^3+i4yz^2-iyx^2-iy^3)A_3^{+1} - \\
&\quad - \sqrt{\frac{1}{28}}(2z^3-3zx^2-3zy^2)A_3 - \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{112}}(4xz^2-xy^2-x^3-i4yz^2+iyx^2+iy^3)A_3^{-1} + \\
&\quad + \sqrt{\frac{15}{56}}(zx^2-zy^2-i2xyz)A_3^{-2} - \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{5}{112}}(x^3-3xy^2-i3yx^2+iy^3)A_3^{-3} \right] \frac{q(k''')e^2}{\sqrt{4\pi} \left| \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{smallmatrix}\right) \right|^4},
\end{aligned} \tag{80}$$

上式中 $o_{k''}$ 和 $o_{k'''}$ 分别表示第 k'' 个离子和第 k''' 个离子的基态的量子数, $q(k'') = (z_{k''} - 1)$, $q(k''') = (z_{k'''} - 1)$, $A_n^m = (-1)^m \left(\frac{2n+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D^n(R)_{m0}$, 将(80)和(79)式代入(78)式,应用厄米多项式的循环公式和它的正交性质,可得

$$\begin{aligned}
\phi(l, k; l'', k''; l''', k''') = & - \frac{\alpha q(k'')q(k''')e^2}{2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^2} P_1(\cos \Theta_k) - \\
& - \frac{3}{8} \cdot \frac{\alpha^2 \hbar \nu q(k'')q(k''')}{\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^3 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^3} P_2(\cos \Theta_k) - \\
& - \frac{37}{16} \cdot \frac{\alpha^3 (\hbar \nu)^2 q(k'')q(k''')}{e^2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^4 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^4} P_3(\cos \Theta_k). \quad (81)
\end{aligned}$$

实际上, 每个离子中不只包含一个电子, 现在假定每个离子包含 f 个电子(显然, 不相同离子的 f 就不一定相同), 因此我们将每个离子看做一个具有 f 个三度空间谐振子(每个谐振子具有电荷 e)的体系, 和推导(81)式方法相同, 只需将(75)式中的 β 改写成 $\beta = \frac{fe^2}{\alpha \hbar \nu}$, 并将(79)和(80)两式中的 xyz 分别用 $x_i y_i z_i$ 代替, 然后再向所有的指标求和(由 1 至 f), $q(k'')$ 和 $q(k''')$ 分别用 $(z_{k''} - f_{k''})$ 和 $(z_{k'''} - f_{k'''})$ 代替, 可以得到

$$\begin{aligned}
\phi(l, k; l'', k''; l''', k''') = & - \frac{\alpha q(k'')q(k''')e^2}{2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^2} P_1(\cos \Theta_k) - \\
& - \frac{3}{8} \cdot \frac{\alpha^2 \hbar \nu q(k'')q(k''')}{f_s \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^3 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^3} P_2(\cos \Theta_k) - \\
& - \frac{37}{16} \cdot \frac{\alpha^3 (\hbar \nu)^2 q(k'')q(k''')}{f_s^2 e^2 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' & l \\ k'' & k \end{pmatrix} \right|^4 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' & l \\ k''' & k \end{pmatrix} \right|^4} P_3(\cos \Theta_k). \quad (82)
\end{aligned}$$

由(81), (82)两式可以看出, 无论将第 k 个离子看做一个三度空间谐振子, 或者是 f_s 个三度空间谐振子的体系, 对于偶极矩作用项没有影响. 将(82)式和(26)式相比较, 可得偶极矩极化系数、四极矩极化系数和八极矩极化系数的另一表示式

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{2}, \quad (83)$$

$$\alpha_2 = \frac{3 \alpha^2 \hbar \nu}{8 f_s e^2}, \quad (84)$$

$$\alpha_3 = \frac{37 \alpha^3 (\hbar \nu)^2}{16 f_s^2 e^4}, \quad (85)$$

高于八极矩的极化系数, 按照上法同样的可以推导出来.

参 考 文 献

- [1] Max Born, 黄昆, Dynamical Theory of Crystal Lattices (1954).
- [2] Löwden, L., A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals (1948).
- [3] 唐敖庆, 江元生, 东北人民大学自然科学学报 1 (1955), 208.
- [4] Buchler, R. J., Hirschfelder, J. O., Phys. Rev., **82** (1951), 628.
- [5] Carlson, B. C., Rushbrooke, G. S., Proc. Cambridge Phil. Soc., **46** (1950), 626.
- [6] Wigner, E. P. Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra (1959).
- [7] 唐敖庆, 孙家鍾, Science Record, **1** (1957), 219. Science Record, **2** (1958), 154.
- [8] Herpin, A., J. Phys. Radium, **14** (1953), 611.

- [9] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 7656.
 [10] Mayer, J. E., *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 270.
 [11] Margenau, H. *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 896.
 [12] 程开甲, 固体物理学, (1960), 385 頁.
 [13] Reitz, J. R., Seitz, R. N., Genberg, R. W., *The Phys. and Chem. of Solids*, **19** (1961), 73.

ON THE THEORY OF THE CAUCHY'S RELATION FOR THE ALKALI HALIDE CRYSTALS

SUN CHIA-CHUNG, CHANG TUNG-CHEN, CHOU MO-YI

(Kirin University)

ABSTRACT

In this article, the second order perturbation energy for an ion in the crystal field due to all other ions, each being regarded as a point charge, is given as follows

$$- \sum'_{l''k''} \sum'_{l'''k'''} \sum_{n_k=1}^{\infty} \frac{\alpha_k q(k'') q(k''') e^2}{\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \right|^{n_k+1} \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right|^{n_k+1}} P_{n_k}(\cos \Theta_k)$$

Considering this energy in the investigation on the elasticity theory of the alkali halide crystals by the use of Born and Haung's method, we obtain the deviation of the Cauchy's relation in the following form

$$\begin{aligned} T_{12} - T_{14} = & \frac{15}{V_a} \sum'_{\substack{l''l''' \\ k''k''' \\ k}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right|^5 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \right|^5} x_1^2 \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} x_2^2 \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} + \\ & + \frac{150}{V_a} \sum'_{\substack{l''l''' \\ k''k''' \\ k}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right|^7 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \right|^7} x_1^2 \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} x_2^2 \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} x_1^2 \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} x_2^2 \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} - \\ & - \frac{75}{V_a} \sum'_{\substack{l''l''' \\ k''k''' \\ k}} \frac{\alpha_k^{(2)} q(k''') q(k'') e^2}{\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} \right|^7 \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \right|^7} \cdot \sum_a x_a^2 \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} x_a^2 \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} x_1^2 \begin{pmatrix} l''' \\ k''' \end{pmatrix} x_2^2 \begin{pmatrix} l'' \\ k'' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

As an illustration, the numerical values of the deviation are calculated and we conclude that the contribution of the quadrupole term of the second order perturbation energy to the deviation of the Cauchy's relation can not be neglected.