第 21 卷 第 2 期　　物 理 学 报　　Vol. 21, No. 2
1965 年 2 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Feb., 1965

电子极化对氟化鈣离子晶体的弹性系数、压电系数和介电常数的影响*

孙家鍾　蔣棟成　施安頓[1)]　周木易
（吉 林 大 学）

提　要

本文用黄昆的方法計算了电子极化对氟化鈣离子晶体的弹性系数 $c_{12}-c_{44}$ 的偏离的貢献，以及对静电与光学介电常数差的影响，其結果在数量級和方向上与实驗結果符合.

关于氟化鈣的科希关系式的偏离和静电与光学介电常数的差，Reitz 等人[1-3]曾分别将晶体中离子的相互作用，当作二离子力的和来研究，但他們的結果，由于数值太小，都不足以解释科希关系式的偏离和静电与光学介电常数的差，他們認为这是由于沒有考虑晶体中多体作用能的緣故.

完全从多体作用能出发来解决这个問題，目前尙有困难. 实际上，离子晶体中的电子极化問題是属于多体作用. 因此我們認为，离子晶体中的电子极化可能是引起科希关系式偏离和静电与光学介电常数差的主要原因之一. 本文从黄昆[4]所考虑的晶体中电子极化的晶格振动方程出发，計算了氟化鈣的科希关系式的偏离和静电与光学介电常数的差，結果在方向上和数量級方面均与实驗結果相符合. 此外，不难得知，不管晶体中电子极化影响考虑与否，氟化鈣的压电系数总为零.

一、氟化鈣的弹性系数、压电系数和介电常数的表示式

我們用黄昆[4]的方法，并从他的晶格振动方程出发，推导氟化鈣的弹性系数、压电系数和介电常数.

黄昆的晶格振动方程为

$$\begin{aligned}\left[\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}\right]^2 W_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) &= \\ &= \sum_{k'\beta}\left\{C^N_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix} - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}}\left[q_k q_{k'} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix} - \right.\right. \\ &\left.\left. - \delta_{kk'}\sum_{k''} q_k q_{k''} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}\right]\right\} W_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) - \\ &- \frac{1}{\sqrt{m_k}}\sum_{k'\beta}\left\{q_k Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix} - \delta_{kk'}\sum_{k''} q_{k''} Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}\right\}\mu_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) - \frac{q_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha, \quad (1)\end{aligned}$$

---

* 1962 年 9 月 5 日收到；1963 年10月 21 日收到修改稿.

1）中国科学院.

$$j = 1, 2, 3, \cdots, 3n\ (n\text{ 为晶胞中离子的总数}),\ \alpha = 1, 2, 3.$$

式中 $$C^N_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix} = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}}\sum_{l'}\Phi^N_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l-l'\\ k\quad k'\end{pmatrix}\exp\left[-2\pi i\mathbf{y}\cdot\left(\mathbf{x}\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}-\mathbf{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}\right)\right], \quad (2)$$

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{V_a}\left(\frac{y_\alpha}{|\mathbf{y}|}\right)\sum_{k'\beta}\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|}\left[\mu_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+\frac{q_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}W_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)\right],$$

$$\mu_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) = \alpha_k\left\{E_\alpha + \sum_{k'\beta}\left[Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}q_{k'} - \delta_{kk'}\sum_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}q_{k''}\right]\times\right.$$

$$\left.\times\frac{1}{\sqrt{m_{k'}}}W_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) + \sum_{k'\beta}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}\mu_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)\right\},$$

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix} = \frac{4\pi}{V_a}\left(\frac{y_\alpha y_\beta}{|\mathbf{y}|^2}\right)[1-\exp(-\pi^2|\mathbf{y}|^2/R^2)] +$$

$$+ R^3\sum_{l'}H_{\alpha\beta}\left(R\mathbf{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\,k\end{pmatrix}\right)\cdot\exp\left[2\pi i\mathbf{y}\cdot\mathbf{x}\begin{pmatrix}l'\\ k'\,k\end{pmatrix}\right] -$$

$$-\frac{4\pi^3}{R^2V_a}\sum_h{}'(y_\alpha(h)+y_\alpha)(y_\beta(h)+y_\beta)\times$$

$$\times G(\pi^2|\mathbf{y}(h)+\mathbf{y}|^2/R^2)\exp[2\pi i\mathbf{y}(h)\cdot(\mathbf{x}(k)-\mathbf{x}(k'))], \quad (3)$$

(2)式中的 $\Phi^N_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l-l'\\ k\quad k'\end{pmatrix}$ 和 (3) 式中的 $G(x)$, $H_{\alpha\beta}(x)$ 分别为

$$\Phi^N_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}l-l'\\ k\quad k'\end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^2\Phi^N}{\partial U_\alpha\begin{pmatrix}l\\ k\end{pmatrix}\partial U_\beta\begin{pmatrix}l'\\ k'\end{pmatrix}}\right),$$

$$G(x) = \frac{e^{-x}}{x},$$

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\beta}H(|\mathbf{x}|),$$

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{x}\int_x^\infty e^{-x^2}dx.$$

在以上的几个公式中，$\omega\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}$ 和 $W_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 分别代表本征值和本征解，$\mathbf{y}$ 代表波矢量，m_k 和 q_k 分别代表第 k 个离子的质量和电荷，E_α 代表宏观場，$\mu_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)$ 代表偶极矩，V_a 代表晶胞体积，α_k 代表第 k 个离子的极化系数，Φ^N 代表晶体中电子云的排斥能的总和. 在(3)式求和中，当 $l=0$, $k=k'$ 时，$H_{\alpha\beta}(\mathbf{x})$ 用 $H^0_{\alpha\beta}(\mathbf{x})$ 代替，而 $H^0(\mathbf{x}) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{x}\int_0^x e^{-x^2}dx$. 此外，$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}$ 仍满足某些关系式(可参考文献[4])。

首先将下列几个量展成如下形式：

$$\omega\begin{pmatrix}\varepsilon\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix} = \varepsilon\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix} + \frac{1}{2}\varepsilon^2\omega^{(2)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix} + \cdots, \quad (4)$$

$$W_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\varepsilon\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) = W^{(0)}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) + i\varepsilon W^{(1)}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) + \frac{1}{2}\varepsilon^2W^{(2)}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right) + \cdots, \quad (5)$$

$$C^{N}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\varepsilon\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=C^{(0)N}_{\alpha\beta}(kk')+i\varepsilon\sum_{\gamma}C^{(1)N}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')\,y_\gamma+\frac{1}{2}\varepsilon^2\sum_{\gamma\lambda}C^{(2)N}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')y_\gamma y_\lambda+\cdots,\tag{6}$$

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\varepsilon\mathbf{y}\\ k\,k'\end{pmatrix}=Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}+i\varepsilon\sum_{\gamma}Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma+\frac{1}{2}\varepsilon^2\sum_{\gamma\lambda}Q^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')y_\gamma y_\lambda+\cdots,\tag{7}$$

$$\mu\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\varepsilon\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)=\mu^{(0)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+i\varepsilon\mu^{(1)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+\frac{1}{2}\varepsilon^2\mu^{(2)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+\cdots.\tag{8}$$

把上式代入方程(1)，比較两边 ε 方次相同的項，可得零級、一級和二級微扰方程分别为

$$\sum_{k'\beta}\left\{C^{(0)N}_{\alpha\beta}(kk')-\frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\left[q_k q_{k'}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}-\delta_{kk'}\sum_{k''}q_k q_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}\right]\right\}\times$$
$$\times W^{(0)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)-\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}E^{(0)}_{\alpha}=0,\tag{9}$$

$$\sum_{k'\beta}\left\{\sum_{\gamma}\left[C^{(1)N}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')\right]y_\gamma W^{(0)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\vec{Y}\\ j\end{matrix}\right)+\left[C^{(0)N}_{\alpha\beta}(kk')-\right.\right.$$
$$-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(0)}_{\alpha\beta}(kk')+\frac{\delta_{kk'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}\sum_{k''}q_kq_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}\Bigg]W^{(1)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}y\\ j\end{matrix}\right)-$$
$$-\frac{1}{\sqrt{m_k}}\left[q_kQ_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}-\delta_{kk'}\sum_{k''}q_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}\right]\mu^{(1)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}y\\ j\end{matrix}\right)\Bigg\}-$$
$$-\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}E^{(1)}_{\alpha}=0,\tag{10}$$

$$\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\ j\end{pmatrix}\right]^2W^{(0)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)=\frac{1}{2}\sum_{k'\beta}\left\{2\sum_{\gamma}\left[-C^{(1)N}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')+\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')\right]\times\right.$$
$$\times y_\gamma W^{(1)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+\sum_{\gamma\lambda}\left[C^{(2)N}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')\right]y_\gamma y_\lambda W^{(0)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+$$
$$+\left[C^{(0)N}_{\alpha\beta}(kk')-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}+\frac{\delta_{kk'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}\sum_{k''}q_kq_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}\right]W^{(2)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+$$
$$+2q_k\sum_{\gamma}Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma\frac{\mu^{(1)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}-\left[q_kQ_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k'\end{pmatrix}-\right.$$
$$\left.\left.-\delta_{kk'}\sum_{k''}q_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\,k''\end{pmatrix}\right]\frac{\mu^{(2)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}\right\}+\frac{1}{2}\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}E^{(2)}_{\alpha},\tag{11}$$

其中

$$\mu^{(1)}_{\alpha}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)=\sum_{k'k'''}\sum_{\gamma\beta}R_{\alpha\gamma}(kk''')\left\{Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k'''\,k'\end{pmatrix}q_{k'}-\delta_{k'''k'}\sum_{k''}q_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k'''\,k''\end{pmatrix}\right\}\times$$
$$\times\frac{W^{(1)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_{k'}}}+\sum_{k'k'''}\sum_{\beta\gamma\lambda}R_{\alpha\gamma}(kk''')Q^{(1)}_{\gamma\beta,\lambda}(k'''k')y_\lambda\frac{q_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}W^{(0)}_{\beta}\left(k'\,\middle|\,\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right)+$$

$$+\sum_{k'\beta} R_{\alpha\beta}(kk')E_{\beta}^{(1)}. \tag{12}$$

$\mu_{\alpha}^{(2)}\left(k\,\middle|\,\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)$ 的具体表示式勿需写出. 式中 $R_{\alpha\beta}(kk')$ 代表如下 $3n\times 3n$ 級方陣的逆矩陣 (n = 晶胞內离子数):

$$\frac{1}{\alpha_k}\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} - Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix}, \tag{13}$$

式中 α_k 代表第 k 个离子的极化系数. 方程(10)—(12)中的某些量具有如下对称性:

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix} = Q_{\beta\alpha}\begin{pmatrix}0\\k'\,k\end{pmatrix}, \tag{14}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = -Q_{\beta\alpha,\gamma}^{(1)}(k'k), \tag{15}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') = Q_{\alpha\beta,\lambda\gamma}^{(2)}(kk') = Q_{\beta\alpha,\gamma\lambda}^{(2)}(k'k). \tag{16}$$

$C_{\alpha\beta}^{(0)N}(kk')$, $C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N}(kk')$ 和 $C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)N}(kk')$ 分别满足相似的关系式.

氟化钙的对称性是属于 O_h 羣的, 而正四面体羣 T 是 O_h 羣的子羣, 利用 T 羣的对称性,可得

$$Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix} = 0 \qquad 当\ \alpha\neq\beta, \tag{17}$$

$$Q_{\alpha\alpha}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix} = Q_{\beta\beta}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix} = Q_{\gamma\gamma}\begin{pmatrix}0\\k\,k'\end{pmatrix} = \frac{4\pi}{3V_a}(V_a\ 代表晶胞体积), \tag{18}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N}(kk') \neq 0 \qquad 当\ \alpha\neq\beta\neq\gamma, \tag{19}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = Q_{\beta\gamma,\alpha}^{(1)}(kk') = Q_{\gamma\alpha,\beta}^{(1)}(kk'), \tag{20}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') \neq 0 \qquad (\gamma=\lambda;\ \alpha=\lambda,\ \beta=\gamma;\ \alpha=\gamma,\ \beta=\lambda), \tag{21}$$

$$Q_{\alpha\alpha,\beta\beta}^{(2)}(kk') = Q_{\beta\beta,\gamma\gamma}^{(2)}(kk') = Q_{\gamma\gamma,\alpha\alpha}^{(2)}(kk'), \tag{22}$$

$$Q_{\alpha\beta,\beta\alpha}^{(2)}(kk') = Q_{\beta\gamma,\gamma\beta}^{(2)}(kk') = Q_{\gamma\alpha,\alpha\gamma}^{(2)}(kk'), \tag{23}$$

$$Q_{\alpha\beta,\alpha\beta}^{(2)}(kk') = Q_{\beta\gamma,\beta\gamma}^{(2)}(kk') = Q_{\gamma\alpha,\gamma\alpha}^{(2)}(kk'), \tag{24}$$

$$R_{\alpha\beta}(kk') = 0 \qquad 当\ \alpha\neq\beta, \tag{25}$$

$$R_{\alpha\alpha}(kk') = R_{\beta\beta}(kk') = R_{\gamma\gamma}(kk'), \tag{26}$$

$C_{\alpha\beta}^{(0)N}(kk')$, $C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N}(kk')$ 和 $C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)N}(kk')$ 分别满足与 (17)—(24) 式完全相似的关系式, 但在 (18)式中应去掉 $\frac{4\pi}{3V_a}$.

氟化钙的每一个晶胞有三个离子, 用 $k=0, 1, 2$ 分别代表 Ca^{++} 及两个 F^- 离子,考虑到离子的具体坐标,还可以导出下列的关系式

$$C_{ii}^{(0)N}(1\,1) = C_{ii}^{(0)N}(2\,2) \qquad i=\alpha,\beta,\gamma, \tag{27}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk) = 0, \tag{28}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(1\,2) = Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(2\,1) = 0, \tag{29}$$

$$Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(0\,1) = -Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(1\,0) = Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(2\,0) = -Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(0\,2), \tag{30}$$

$$R_{ii}(1\,1) = R_{ii}(2\,2) \qquad i=\alpha,\beta,\gamma, \tag{31}$$

$$R_{ii}(1\,2) = R_{ii}(2\,1) \qquad i=\alpha,\beta,\gamma, \tag{32}$$

$$R_{ii}(0\,1) = R_{ii}(1\,0) = R_{ii}(0\,2) = R_{ii}(2\,0) \qquad i=\alpha,\beta,\gamma, \tag{33}$$

$C_{\alpha\beta}^{(0)N}(kk')$ 和 $C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N}(kk')$ 分别满足和(27)—(30)相似的关系式.

首先让我們求出介电常数和压电系数的表示式. 零級微扰的解为

$$W_\alpha^{(0)}\left(k\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)=\sqrt{m_k}\,U_\alpha(j), \tag{34}$$

式中 m_k 是第 k 离子质量, $U_\alpha(j)$ 是空間中任一矢量的分量. 把(12)代入(10),利用(34),(18),(25)和(26)可得一級微扰方程的解为

$$\begin{aligned}W_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)=&-\sum_{k'k''}\Gamma_{\alpha\alpha}(kk')\sum_{\beta\gamma}\sqrt{m_{k''}}\left\{C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N}(k'k'')-\frac{q_{k'}q_{k''}}{\sqrt{m_{k'}m_{k''}}}\left[Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(k'k'')+\right.\right.\\&\left.\left.+\frac{4\pi}{3V_a}\sum_{k_1k_2}R_{\alpha\alpha}(k_1k_2)\,Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(k_2k'')\right]\right\}y_\gamma U_\beta(j)+\\&+\sum_{k'}\Gamma_{\alpha\alpha}(kk')\frac{q_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}\sum_{k_1}\left(\frac{4\pi}{3V_a}\right)\left[\sum_{k''}R_{\alpha\alpha}(k_1k'')+q_{k'}\right]E_\alpha^{(1)},\end{aligned} \tag{35}$$

式中 $\Gamma_{\alpha\alpha}(kk')$ 原为 $(3n-3)\times(3n-3)$ 方矩陣, 为了方便起見, 重新定义如下的 $3n\times 3n$ 方矩陣:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\alpha\beta}(kk')&=\Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk')\qquad \text{当 } k,\,k'\neq 0\\&=0\qquad \text{当 } k=k'=0,\text{ 或 } k=0,\text{ 或 } k'=0,\end{aligned} \tag{36}$$

而 $\Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk')$ 是下列矩陣的逆矩陣:

$$\begin{aligned}g_{\alpha\beta}(kk')=&\,C_{\alpha\beta}^{(0)N}(kk')-\frac{1}{\sqrt{m_km_{k'}}}\left[q_kq_{k'}\,Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\;k'\end{pmatrix}-\delta_{kk'}\sum_{k''}q_kq_{k''}Q_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\\ k\;k''\end{pmatrix}\right]-\\&-\frac{1}{\sqrt{m_km_{k'}}}\sum_{k_1k_2}\sum_{\gamma\lambda}\left[q_kQ_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ k\;k_1\end{pmatrix}-\delta_{kk_1}\sum_{k''}q_{k''}Q_{\alpha\gamma}\begin{pmatrix}0\\ k\;k''\end{pmatrix}\right]\times\\&\times R_{\gamma\lambda}(k_1k_2)\left[Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_2\;k'\end{pmatrix}q_{k'}-\delta_{k_2k'}\sum_{k''}q_{k''}Q_{\lambda\beta}\begin{pmatrix}0\\ k_2\;k''\end{pmatrix}\right].\end{aligned} \tag{37}$$

利用(17),(18),(26),(31)—(33),从(37)可以得出

$$\Gamma_{\alpha\beta}(kk')=0\qquad \text{当 } \alpha\neq\beta, \tag{38}$$

$$\Gamma_{\alpha\alpha}(kk')=\Gamma_{\beta\beta}(kk')=\Gamma_{\gamma\gamma}(kk'), \tag{39}$$

$$\Gamma_{ii}(1\,1)=\Gamma_{ii}(2\,2)\qquad i=\alpha,\,\beta,\,\gamma, \tag{40}$$

$$\Gamma_{ii}(1\,2)=\Gamma_{ii}(2\,1)\qquad i=\alpha,\,\beta,\,\gamma. \tag{41}$$

利用一級微扰的解和一級电偶矩, 介电常数和压电系数可以从极化矢量求出. 一級微扰的极化矢量可写成

$$P_\alpha^{(1)}=\frac{1}{V_a}\sum_k\left\{\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}W_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)+\mu_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)\right\}. \tag{42}$$

将(18),(26)代入(12)式,我們有

$$\begin{aligned}\mu_\alpha^{(1)}\left(k\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)=&\sum_{k'k''}R_{\alpha\alpha}(kk'')\left\{\frac{q_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}}\left(\frac{4\pi}{3V_a}\right)W_\alpha^{(1)}\left(k'\left|\begin{matrix}\mathbf{y}\\ j\end{matrix}\right.\right)+\right.\\&\left.+\sum_{\beta\gamma}Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(k''k')\,q_{k'}y_\gamma U_\beta(j)\right\}+\sum_{k_1}R_{\alpha\alpha}(kk_1)E_\alpha^{(1)}.\end{aligned} \tag{43}$$

把(35)及(43)代入(42),得

$$P_a^{(1)} = \frac{1}{V_a}\left\{R + \sum_{kk'} \frac{q_k q_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)^2 \Gamma_{aa}(kk_1)\right\} E_a^{(1)} -$$

$$- \frac{1}{V_a}\sum_k \sum_{\beta\gamma}\left\{\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)\sum_{k'k''}\sqrt{m_{k''}}\,\Gamma_{aa}(kk')\left[C_{a\beta,\gamma}^{(1)N}(k'k'') -\right.\right.$$

$$- \frac{q_{k'}q_{k''}}{\sqrt{m_{k'}m_{k''}}}\left(Q_{a\beta,\gamma}^{(1)}(k'k'') + \frac{4\pi}{3V_a}\sum_{k_1k_2} R_{aa}(k_1k_2) Q_{a\beta,\gamma}^{(1)}(k_2k'')\right) -$$

$$\left.\left. - \sum_{k_1k_2} q_k R_{aa}(k_1k_2) Q_{a\beta,\gamma}^{(1)}(k_2k)\right]\right\} y_\gamma U_\beta(j), \tag{44}$$

式中

$$R = \sum_{k_1k_2} R_{aa}(k_1k_2) \qquad k_1, k_2 = 0, 1, 2. \tag{45}$$

此外，极化矢量可写成

$$P_a^{(1)} = \sum_\beta a_{a\beta} E_\beta^{(1)} + 2\pi \sum_{\beta\gamma} e_{a\beta,\gamma} y_\gamma U_\beta(j). \tag{46}$$

比較(46)与(44)，可得介电常数为

$$\varepsilon_{aa} = 1 + 4\pi a_{aa} = 1 + \frac{4\pi}{V_a}R + \frac{4\pi}{V_a}\sum_{kk_1}\frac{q_k q_{k_1}}{\sqrt{m_k m_{k_1}}}\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)^2 \Gamma_{aa}(kk_1). \tag{47}$$

令

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{4\pi}{V_a}R \tag{48}$$

(它相应于光学介电常数)，則有

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi}{V_a}\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)^2 \sum_{kk_1}\frac{q_k q_{k_1}}{\sqrt{m_k m_{k_1}}}\Gamma(kk_1), \tag{49}$$

式中省写了指标 $\alpha\alpha$. 利用对称性(40)和(41)，并考虑到 $m_1 = m_2$, $q_1 = q_2$, 則得氟化鈣静电介电常数和光学介电常数之差的表示式为

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi}{V_a}\frac{q_1^2}{m_1}\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)^2 \Gamma, \tag{50}$$

式中

$$\Gamma = \sum_{k_1k_2} \Gamma_{aa}(k_1k_2).$$

考慮到 Γ 和 R 的定义，經过某些推导，得

$$\Gamma = \frac{m_1}{D - q_1^2\left(\frac{4\pi}{3V_a}\right)\left(1 + \frac{4\pi}{3V_a}R\right)},$$

式中

$$R = \frac{\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3V_a}\alpha},$$

$$\alpha = 2\alpha_- + \alpha_+,$$

$$D=\sum_{l}[\psi']_{x\binom{l}{10}}+2\sum_{l}[x_1^2\psi'']_{x\binom{l}{10}},$$

式中 ψ 代表晶体中的两个离子間电子云重迭排斥能. (50)和(48)式可分别表为

$$\varepsilon-\varepsilon_0=\frac{4\pi}{V_a}\left\{1+\frac{\frac{4\pi}{3V_a}\alpha}{1-\frac{4\pi}{3V_a}\alpha}\right\}^2\frac{q_1^2}{D-q_1^2\left(\frac{4\pi}{3V_a}\right)\left(1+\frac{\frac{4\pi}{3V_a}\alpha}{1-\frac{4\pi}{3V_a}\alpha}\right)},\tag{51}$$

$$\varepsilon_0=1+\frac{4\pi}{V_a}\frac{\alpha}{1-\frac{4\pi}{3V_a}\alpha}.\tag{52}$$

(52)式卽洛伦兹-洛伦兹 (Lorentz-Lorenz) 公式, 如果忽略 (52) 式等号右边的电子极化部分,則得

$$\varepsilon-\varepsilon_0=\frac{\frac{4\pi}{V_a}\frac{q_1^2}{D}}{1-\frac{4\pi}{3V_a}\frac{q_1^2}{D}},\tag{53}$$

此卽波恩 (Born) 的刚性球离子模型介电常数公式. 利用(44)及(46), 与 (47)式相仿,可得压电系数表示式为

$$\begin{aligned}e_{\alpha,\beta,\gamma}=&-\frac{1}{2\pi V_a}\sum_{k}\frac{q_k}{\sqrt{m_k}}\left\{\left(1+\frac{4\pi}{3V_a}R\right)\sum_{k'k''}\Gamma_{\alpha\alpha}(kk')\sqrt{m''}\times\right.\\&\times\left[C^{(1)N}_{\alpha\beta,\gamma}(k'k'')-\frac{q_{k'}q_{k''}}{\sqrt{m_{k'}m_{k''}}}\left(Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(k'k'')+\frac{4\pi}{3V_a}\sum_{k_1k_2}R_{\alpha\alpha}(k_1k_2)\times\right.\right.\\&\left.\left.\left.\times Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(k_2k'')\right)\right]-q_k\sum_{k_1k_2}R_{\alpha\alpha}(k_1k_2)Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(k_2k)\right\}.\end{aligned}\tag{54}$$

利用(28)—(30)和(38)—(40)式可以証明氟化鈣的压电系数(不管电子极化考慮与否)

$$e_{\alpha\beta,\gamma}=0,$$

实际上可以一般的証明属于 O_h 羣的晶体的压电系数总等于零.

从二級微扰方程出发,最后我們导出氟化鈣的弹性系数表示式,利用(18)至(26)式,可把二級微扰方程(11)式写成

$$\begin{aligned}\left[\omega^{(1)}\binom{\mathbf{y}}{j}\right]^2W^{(0)}_\alpha\left(k\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)=&\frac{1}{2}\sum_{k'}\sum_{\beta\gamma\lambda}\left[C^{(2)N}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')\right]\times\\&\times y_\gamma y_\lambda W^{(0)}_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)-\sum_{k'}\sum_{\beta\gamma}\left[C^{(1)N}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')-\frac{q_kq_{k'}}{\sqrt{m_km_{k'}}}Q^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')\right]\times\\&\times y_\gamma W^{(1)}_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)+\frac{1}{2}\sum_{k'}\sum_{\beta\gamma}q_kQ^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(kk')y_\gamma\frac{\mu^{(1)}_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}-\\&-\sum_{k'}q_k\left(\frac{4\pi}{3V_a}\right)\frac{\mu^{(2)}_\beta\left(k'\middle|\begin{matrix}\mathbf{y}\\j\end{matrix}\right)}{\sqrt{m_k}}+RE^{(1)}_\alpha.\end{aligned}\tag{55}$$

把(43)和(35)式代入(55)，可得 $W_\beta^{(2)}\left(k\middle|\begin{matrix}y\\j\end{matrix}\right)$ 的方程，这方程可解的充要条件是非齐次部分乘上$\sqrt{m_k}$对 k 求和等于零，此时可得

$$\sum_k m_k\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}\right]^2 U_\alpha(j)=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{\beta\gamma\lambda}\sqrt{m_k m_{k'}}\left[C^{(2)N}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')-\frac{q_k q_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}Q^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')\right]y_\gamma y_\lambda U_\beta(j)-$$

$$-\sum_{kk'}\sum_{\beta\gamma\lambda}\sum_{\mu}\Gamma_{\mu\mu}(kk')\left[\sum_{k''}\widetilde{C}_{\mu\alpha,\gamma}(kk'')\sqrt{m_{k''}}\right]\left[\sum_{k'''}\widetilde{C}_{\mu\beta,\lambda}(k'k''')\sqrt{m_{k'''}}\right]\times$$

$$\times\, y_\gamma y_\lambda y_\beta(j)-\sum_{kk'}\sum_{\beta\gamma\lambda}\sum_{\mu}R_{\mu\mu}(kk')\left[\sum_{k''}Q^{(1)}_{\mu\alpha,\gamma}(kk'')q_{k''}\right]\times$$

$$\times\left[\sum_{k'''}Q^{(1)}_{\mu\beta,\lambda}(k'k''')q_{k'''}\right]Y_\gamma Y_\lambda U_\beta(j),\tag{56}$$

式中

$$\widetilde{C}_{\mu\alpha,\gamma}(kk')=C^{(1)N}_{\mu\alpha,\gamma}(kk')-\frac{q_k q_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\left[Q^{(1)}_{\mu\alpha,\gamma}(kk')+\frac{4\pi}{3V_a}\sum_{k''k'''}R_{\alpha\alpha}(k''k''')\,Q^{(1)}_{\mu\alpha,\gamma}(k'''k)\right].$$

必須指出，由于只推导弹性系数的表示式，在方程(56)式中沒有将与宏观場有关的項写出．因此(56)式可写成

$$\left(\frac{\sum_k m_k}{V_a}\right)\left[\omega^{(1)}\begin{pmatrix}\mathbf{y}\\j\end{pmatrix}\right]^2 U_\alpha(j)=4\pi^2\sum_{\beta\gamma\lambda}\{[\alpha\beta,\gamma\lambda]+(\alpha\gamma,\beta\lambda)\}\,y_\gamma y_\lambda U_\beta(j),\tag{57}$$

其中

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=\frac{1}{8\pi^2V_a}\sum_{kk'}\sqrt{m_k m_{k'}}\left[C^{(2)N}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')-\frac{q_k q_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}Q^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(kk')\right],\tag{58}$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda)=-\frac{1}{4\pi^2V_a}\sum_{kk'\mu}\Big\{\Gamma_{\mu\mu}(kk')\left[\sum_{k''}\widetilde{C}_{\mu\alpha,\gamma}(kk'')\sqrt{m_{k''}}\right]\left[\sum_{k'''}\widetilde{C}_{\mu\beta,\lambda}(k'k''')\sqrt{m_{k'''}}\right]+$$

$$+R_{\mu\mu}(kk')\left[\sum_{k''}Q^{(1)}_{\mu\alpha,\gamma}(kk'')q_{k''}\right]\left[\sum_{k'''}Q^{(1)}_{\mu\beta,\lambda}(k'k''')q_{k'''}\right]\Big\}.\tag{59}$$

利用(15),(16)和(20)式，则有

$$[\alpha\beta,\gamma\lambda]=[\beta\alpha,\gamma\lambda]=[\alpha\beta,\lambda\gamma],\tag{60}$$

$$(\alpha\gamma,\beta\lambda)=(\gamma\alpha,\beta\lambda)=(\beta\lambda,\alpha\gamma).\tag{61}$$

按照黄昆的方法，弹性系数可写成

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}=[\alpha\beta,\gamma\lambda]+[\beta\gamma,\alpha\lambda]-[\beta\lambda,\alpha\gamma]+(\alpha\gamma,\beta\lambda).\tag{62}$$

利用(60)和(61)式，可得

$$c_{12}=c_{11,22}=2[12,12]-[22,11]+(11,22),\tag{63}$$

$$c_{44}=c_{23,23}=[33,22]+(32,32).\tag{64}$$

(60)式只与中心力場有关，按照黄昆[5]方法討論得知：如果晶格在平衡时不受任何应力，则下式成立：

$$[22,11]=[12,12].\tag{65}$$

此外，考虑到(19)和(22)式，则有

$$(11, 11) = (11, 22) = 0, \tag{66}$$

$$[33, 22] = [11, 33] = [22, 11]. \tag{67}$$

因此有

$$c_{12} = [22, 11], \tag{68}$$

$$c_{44} = [22, 11] + (32, 32). \tag{69}$$

故弹性系数 $c_{12} - c_{44}$ 的偏离为

$$c_{12} - c_{44} = -(32, 32). \tag{70}$$

利用(29)—(33)和(38)—(41)式,代入(59)式,可得氟化鈣的弹性系数 $c_{12} - c_{44}$ 的偏离为

$$c_{12} - c_{44} = \Delta c_1 + \Delta c_2, \tag{71}$$

$$\Delta c_1 = \frac{1}{2\pi^2 V_a}\left[\sqrt{m_0}C^{(1)N}_{12,3}(10) - \frac{q_0 q_1}{\sqrt{m_1}} Q^{(1)}_{12,3}(10)\right]^2 [\Gamma(11) - \Gamma(12)], \tag{72}$$

$$\Delta c_2 = \frac{1}{2\pi^2 V_a}[Q^{(1)}_{12,3}(10)]^2 [q_0^2 (R(11) - R(12))], \tag{73}$$

式中

$$\Gamma(11) - \Gamma(12) = \frac{m_1}{2(D+F)},$$

$$F = 2\sum_l [\psi'']_{\mathbf{x}\binom{l}{1\,2}} + 4\sum_l [x_1^2\psi'']_{\mathbf{x}\binom{l}{1\,2}},$$

$$R(11) - R(12) = \alpha_-.$$

由(71)式可以看出,对氟化鈣而言,Δc_1 是与电子极化无关的項,Δc_2 是完全由电子极化貢献的. 特别应該指出,Δc_2 与电子云的重迭无关,因此无論选何种形式的电子云重迭的势函数,都不影响 Δc_2 的数値結果.

二、数 値 計 算

氟化鈣是由三套面心次格子(sublattice)組成,晶体中任一个离子的坐标可表为

$$\mathbf{x}\binom{l}{k} = (l_1 + k_1)\mathbf{a}_1 + (l_2 + k_2)\mathbf{a}_2 + (l_3 + k_3)\mathbf{a}_3,$$

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}\mathbf{i}_2 + \frac{a}{2}\mathbf{i}_3, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\mathbf{i}_1 + \frac{a}{2}\mathbf{i}_3,$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}\mathbf{i}_1 + \frac{a}{2}\mathbf{i}_2.$$

相应的倒格矢空間具有体心对称性,其坐标为

$$\mathbf{y}(h) = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3,$$

$$\mathbf{b}_1 = -\frac{1}{a}\mathbf{i}_1 + \frac{1}{a}\mathbf{i}_2 + \frac{1}{a}\mathbf{i}_3,$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{1}{a}\mathbf{i}_1 - \frac{1}{a}\mathbf{i}_2 + \frac{1}{a}\mathbf{i}_3,$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{1}{a}\mathbf{i}_1 + \frac{1}{a}\mathbf{i}_2 - \frac{1}{a}\mathbf{i}_3,$$

式中 a 代表氟化鈣的晶格常数 ($a = 5.44 \times 10^{-8}$ 厘米), $\mathbf{i}_1$, $\mathbf{i}_2$ 及 $\mathbf{i}_3$ 分别代表笛卡尔坐标的三个单位矢量. 晶胞中的一个 Ca^{++} 离子和两个 F^- 离子相应的坐标为 $(0, 0, 0)$, $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 及 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$.

本文将排斥能取为波恩 (Born) 的形式

$$\phi(r_{kk'}^2) = A_{kk'} \exp\left\{-\frac{\sqrt{r_{kk'}^2}}{\rho}\right\},$$

式中 $r_{kk'}$ 代表第 k 及第 k' 个离子的距离, $A_{kk'}$ 及 ρ 是可以通过实验数据确定的参数. Reitz[1] 曾通过弹性系数的实验值确定了这些参量. 下面采用他的結果:

$$A_{+-} = 3.09 \times 10^{-9} \text{ 尔格},$$
$$A_{--} = 1.04 \times 10^{-9} \text{ 尔格},$$
$$\rho = 0.28 \times 10^{-8} \text{ 厘米}.$$

离子极化系数采用 Tessman[6] 的結果:

$$\alpha_+ = 1.10 \times 10^{-24} \text{ 厘米}^3,$$
$$\alpha_- = 0.64 \times 10^{-24} \text{ 厘米}^3.$$

由上列数据可以計算下列各量:

$$C_{12,3}^{(1)N}(10) = 2.6940 \times 10^{20} \text{ 达因/克},$$
$$D = 4.4465 \times 10^4 \text{ 达因/厘米},$$
$$F = 1.2728 \times 10^4 \text{ 达因/厘米},$$
$$Q_{12,3}^{(1)}(10) = -2.1350 \times 10^{16} \text{ 厘米}^{-2}.$$

首先从 (71) 式討論氟化鈣的弹性系数 $c_{12} - c_{44}$ 偏离. 如果仅考虑离子的位移极化的貢献,利用以上結果,代入(72)式,可得

$$\Delta c_1 = 0.58 \times 10^{11} \text{ 达因/厘米}^2.$$

Srinivasan[2] 曾将氟化鈣离子間相互作用能看作电子云重迭排斥能 (采用 $\frac{A}{r^n}$ 形式) 和庫仑作用能的和,忽略晶体中电子极化的影响,用波恩的公式計算氟化鈣的 $c_{12} - c_{44}$ 数値. 但 Rajagopal[3] 指出,文献[2]采用的公式有錯誤,并重新进行了計算,結果为

$$c_{12} - c_{44} = 0.26 \times 10^{11} \text{ 达因/厘米}^2.$$

Reitz[1] 仍然将离子間相互作用能当作电子云重迭排斥能 (采用 $e^{-r/\rho}$ 形式) 和庫仑能的和, 企图从氟化鈣的三套面心格子的相对运动来解释科希关系式偏离, 但沒有成功. Rajagopal[7] 又指出, Reitz 的公式中也有不正确的地方. 从本文的公式来看, 在 Reitz 的第一种模型中,忽略了与(71)中的 Δc_1 相应的項,因此只能得到 $c_{12} = c_{44}$; 在 Reitz 的第二种模型中,虽然考虑了与 Δc_1 相应的項,但是采用了錯誤的公式(实际上,在他們的公式中沒有出現与(71)式中 Δc_2 相应的項,因为沒有考虑电子极化的影响之故). Rajagopal[7] 改正了 Reitz 公式中与 (71) 式中 Δc_1 相应的項,并采用电子云重迭排斥能为 $\frac{A}{r^n}$ 形式, 在忽略离子晶体中的电子极化的情况下計算氟化鈣的 $c_{12} - c_{44}$ 数値, 其結果为 0.69×10^{11} 达因/厘米^2. 本文計算的数値和此結果很接近,而实驗値[8]为 2.01×10^{11} 达因/厘米^2.

由以上討論可以看出,所有忽略离子晶体中电子极化計算的結果,最高的数值只能达到实驗值的三分之一. 本文考慮了晶体中电子极化对 $c_{12}-c_{44}$ 偏差的貢献(即 Δc_2),其結果为

$$\Delta c_2 = 3.39 \times 10^{11} \text{达因/厘米}^2.$$

将 Δc_1 和 Δc_2 代入(71)式,得到离子晶体中离子位移极化和电子极化对 $c_{12}-c_{44}$ 偏差的总貢献为

$$c_{12}-c_{44} = 3.97 \times 10^{11} \text{达因/厘米}^2.$$

因此考慮晶体中的电子极化的影响,理論值比实驗值大一倍,其原因在本文的最后部分略加討論.

以下計算氟化鈣的靜电和光学介电常数差. 从(53)出发,并利用 D 的数値結果,求得忽略晶体中电子极化貢献的靜电和光学介电常数差为

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 3.53,$$

Rajagopal[3] 的結果为 3.47. 如果考慮晶体中的电子极化的貢献,由(51)式可得

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 10.1,$$

而实驗值[9]为 6.44. 由以上的討論可以看出,忽略晶体中的电子极化貢献,理論值接近实驗值的二分之一. 考慮晶体中电子极化的貢献,理論值比实驗值大三分之一左右.

从数值計算結果,我們初步認为: 晶体中的电子极化是引起氟化鈣弹性系数 $c_{12}-c_{44}$ 偏差和靜电与光学介电常数差的主要貢献之一. 本文的理論值与实驗值在数量級方面是符合的,但都比实驗值大,其原因可能是在晶体中应考慮有效电荷的影响,如果将鈣离子和氟离子的电荷分别看作是 $+2Ze$ 和 $-Ze$, $Z=0.65$,粗略的估計結果为

$$c_{12}-c_{44} = 2.01 \times 10^{11} \text{达因/厘米}^2,$$

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 6.20,$$

与实驗結果符合得很好. 以上仅是粗略的估計,因为电子云重迭排斥能中的参量是 Reitz 将鈣离子和氟离子的庫仑作用分別当作 $+2e$ 和 $-2e$ 的点电荷之間的作用而定出的. 所以在估計以上数值的过程中,公式所包含的庫仑作用部分仍采用 $Z=1$,仅在电子极化貢献的部分采用 $Z=0.65$.

参 考 文 献

[1] Reitz, J. R., Seitz, R. N. and Genberg, R. W., *Phys. and Chem. of Solids*, **19** (1961), 73.
[2] Srinivasan, R., *Proc. Phys. Soc. Lon.*, **72** (1958), 566.
[3] Rajagopal, A. K., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959), 687.
[4] Kun Huang (黃昆), *Phil. Mag.*, **40** (1949), 733.
[5] Kun Huang (黃昆), *Proc. Roy. Soc.*, **A 203** (1950), 178. Max Born, Kun Huang (黃昆), Dynamical Theory of Crystal Lattices (1954).
[6] Tessman, J. R., Kahn, A. H. and Shockley, W., *Phys. Rev.*, **92** (1953), 890.
[7] Rajagopal, A. K., *Phys. and Chem. of Solids*, **23** (1962), 317.
[8] Huffman, D. R. and Norwood, M. H., *Phys. Rev.*, **117** (1960), 709.
[9] Mott, N. F. and Gurney, R. W., Electronic Proccesses in Ionic Crystals (1953).

THE CONTRIBUTION OF THE ELECTRONIC POLARIZATION TO THE ELASTIC AND PIEZOELECTRIC CONSTANTS AND THE DIELECTRIC TENSOR FOR THE CALCIUM FLUORIDE CRYSTAL

Sun Chia-chung　Chiang Tung-chen　Chou Mo-yi
(Kirin University)
Shi An-ton
(Academia Sinica)

Abstract

The deviation from Cauchy's relation and the difference between the electrostatic and the optical dielectric constant for calcium fluoride are calculated respectively by using Kun Huang's method. The results of neglecting the electronic polarization in the ionic crystal are given as follows:

$$c_{12} - c_{44} = 0.58 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2,$$
$$\epsilon - \epsilon_0 = 3.53.$$

The results of considering the electronic polarization in the ionic crystal are

$$c_{12} - c_{44} = 3.97 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2,$$
$$\epsilon - \epsilon_0 = 10.1.$$

The experimental values are

$$c_{12} - c_{44} = 2.01 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2,$$
$$\epsilon - \epsilon_0 = 6.44.$$