

碱土氟化物中离子间相互作用势 经验参数的确定^{*}

冯少新 金庆华 郭振亚 李宝会 丁大同[†]

(南开大学物理系, 天津 300071)

(1998 年 4 月 3 日收到)

描述离子间非 Coulomb 短程相互作用势的函数形式确定后, 即可据此讨论离子晶体的一系列物理性质, 势函数中出现的参数通过与实验数据的拟合而确定. 基于电子壳模型对 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 离子晶体的讨论中, 强调电子壳电量应一律取负值的基本前提, 以经验参数化方法拟合势参数时注意引用近期实验数据. 将 F 离子电量调整为 $0.97e$ 之后, 重新获得的模型参数集与上述碱土氟化物晶格形成能、弹性常数、长光学横波频率、Raman 频率, 以及极化率实验数据, 有较满意的对应关系.

PACC: 6000; 6150L

1 引 言

晶格模化(modelling)技术已在离子晶体研究中获得很大成功. 这首先归因于有关离子晶体中种种相互作用势理论模型的发展: 一方面基于这些势模型能正确理解或预言大多数晶体物理性能的实验观测结果; 另一方面这些势函数具有相对简单的形式, 便于实施程序计算.

对离子晶体的讨论, 一般以离子为体系的最小组构单元. 设由坐标为 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 的 N 个离子所构成体系的总势能 V , 可以表示为

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j} V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

其中 V_{ij} 是两体相互作用项, 它们均只依赖于两个相互作用离子之间的距离, 是所谓中心力形式.

早期基于对简单立方晶格离子形成能和压缩率的分析而建立起来的经典理论, 将与静电吸引相抗衡的重叠排斥项采用 Born-Mayer 指数形式 $A\exp(-r/\rho)$. 为后人称之为刚性离子模型(regid ion model)^[1], 曾合理地解释了简单离子晶体的许多性质, 如晶格形成能、弹性常数、Debye 温度等. 但对于介电性质的讨论则不很成功. 这种现实预示模型须以某种明确的方式反映离子本身的极化行为.

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 751-001-0102)资助的课题.

[†] 通讯联系人, 联系地址: 南开大学物理系固体教研室, 天津 300071.

以最简单方式计入极化效应的办法是在核位用一等效的点偶极矩对离子本身极化行为作近似描述,这种点极化模型(**polarisable point-ion(PPI) model**)的局限性是它所固有的所谓“极化灾变”,并且预言了过高的静态介电系数 ϵ_0 ^[2].

由离子晶体介电常数和压缩率简单经典理论出发,可以消去其中的可调参数,建立两个直接由实验测量之间应服从的关系——**Szigeti** 关系.这两个关系均不为实测数据所满足,意味着上述经典理论的固有不合理^[3],其最根本的问题在于完全未计及短程力与离子极化之间应有的相互依赖.

为此,**Szigeti** 提出形变偶极矩模型(**deformation dipole model**)^[4],尔后则是 **Dick** 和 **Overhauser** 的电子壳模型(**shell model**)^[3].这两种模型与刚性离子模型或只计偶极矩位置的点极化模型不同之处是都开始考虑离子本身的形变,从而(均以一定的方式)将离子极化与短程排斥耦合起来.

在经验途径研究中对相互作用势模型的讨论是唯象的.所谓经验参数化方法是通过尝试误差法来确定既定势函数表示式中所涉及的参数(如 **Backinham** 函数中的 A, ρ, c ; 电子壳模型中的 Y, k 等),即合理的一组参数选取,应使基于它们所计算的种种结果与相应的实验数据有最佳符合.

令人满意的势模型应能较好地解释或预言以下四个主要的物理性质:1) 晶格形成能,2) 弹性常数,3) 介电性质,4) 晶格振动.反之随着更多方面实验信息的介入,势模型也在不断地改进和发展.

例如在确定有关极化的参数时,一般只引用 ϵ_0 和 ϵ_∞ ,然后再根据如此确定的参数进一步计算和预言声子的色散曲线,并将其与非弹性中子散射实验数据相比较作为对理论模型更为严格的考核.

将极化效应正确地引入晶格动力学的种种努力中,电子壳模型倍受后人关注,可能是因为它具有清晰的物理图像,但更重要的是,即使采用上述最为简单的形式都已大大缓解了此前种种模型存在的矛盾,并在定量计算中获得很大成功.当然 **Dick** 和 **Overhauser** 提出的简单电子壳模型亦有不足之处,这大体上源于它陷入中心力形式所固有的局限性.

其实基于两体中心力的势模型,就不能普适地说明立方对称离子晶体为什么会出现对 **Cauchy** 关系的违背: $C_{11} \neq C_{44}$,是早已被关注的问题.原则上,理论应涉及多体效应,这种考虑业已在共价晶体、金属晶体研究中显示其重要性.虽然多体效应对于离子晶体大多数物性的诠释居次要地位,但它们在有关弹性和动力学性质细节上确有可被观测的影响.此后在简单电子壳的基础上,模型又有所发展,开始考虑周边离子可能使电子壳畸变.对电子壳模型的这种改进,至少能部分地计入多体效应.对它们可以简单地分类:一类是由于离子处境的对称性,电子壳发生的畸变保持球对称,以“缩胀”电子壳模型(**“breathing” shell model**)^[5]为代表.在理论中增添这一自由度后所预言的声子色散曲线能在整个 **Brillouin** 区中与实验数据很好地符合,但“缩胀”模型只能部分地解释对 **Cauchy** 关系的违背(对于出现 $C_{11} < C_{44}$ 的情况).另一类是由于离子处境的非对称性,电子壳发生椭球式畸变,这种模型^[6]能解释出现 $C_{11} > C_{44}$ 的情况.

需要注意的是介电常数、弹性常数和晶格振动频率均不直接依赖相互作用势本身,而是作用势对离子间距的一阶、二阶导数.这样就要求势的解析表达式能合理可靠地反映其对

间距变量的依赖. 而经验参数化途径的特点在于它的讨论是基于完善晶体中固有离子间距进行的, 以这种经验模拟获得的势函数难于在较大间距变量范围内保证其精度, 从而不一定适用于分析缺陷域可能出现种种非理想间距情况的讨论.

为了获得能在较大间距范围保证其精度的相互作用势函数, 须对同一类型结构不同晶体的一系列间距上实现对同一种相互作用势的拟合研究. 以 CaF_2 , SrF_2 和 BaF_2 为例, 其中 $\text{F}^- - \text{F}^-$ 的距离分别是 0.2722, 0.2890 和 0.3088 nm. 通过对弹性常数和弹性中子散射实验的拟合, 发现出乎意料的结果: F^- 离子间次近邻作用在 BaF_2 晶体中是吸引性质的, 在 CaF_2 晶体中是排斥性质的, 而对于 SrF_2 晶体则居二者之间^[7].

为了寻找兼有吸引和排斥作用域并能通用于以上三种晶体的负离子-负离子短程相互作用势, Catlow 和 Norgett 进行了三种尝试, 其中被称为 model-1 的方案是将通常的 Born-Mayer 重叠排斥项缀加以 van der Waals 吸引项(在经过与弹性、晶格振动数据拟合后, 发现 F^- 间的 van der Waals 作用比 Benson 和 Dempsey 得自光学实验数据的估计值要大许多, 为此 Catlow 和 Norgett 继续另外两种方案的探索), 经简化而成为 Backinham 函数形式^[7,8].

Norgett 和 Catlow 基于电子壳模型, 对碱土氟化物 CaF_2 , SrF_2 和 BaF_2 晶体的各种物理性质, 作了高精度的定量诠释. 但是在他们报道的模型参数中, Ca 和 Sr 离子的电子壳电量出现正值是有悖物理模型初衷的. 他们也意识到这一不尽人意之处, 并指出这是别人在其他材料研究中也遇到过的具有普遍性的问题^[7,9].

我们认为这是 Catlow 和 Norgett 对碱土氟化物系列离子晶体研究取得重大成功而留下的一则遗憾. 为此在本文重新讨论碱土氟化物离子晶体时, 将电子壳电荷必须持负值作为对其进行经验参数化研究的先决条件, 并论证将 F^- 离子净电荷调整到 0.97 电子电量, 就可获全局令人满意的结果.

2 氟化钙结构离子晶体中的势模型

采用 Dick 和 Overhauser 简单电子壳模型, 认为离子由集中了离子质量、可不计及形变的离子实心与可不计及其质量的球形电子壳组成, 如图 1 所示.

离子的净电荷是离子实电荷 X 与电子壳电荷 Y 之和. 同属于一个离子自身的电子壳和离子实之间不计 Coulomb 作用. 易移动的电子壳以各向同性简谐方式与其难移动的实心耦合, 用弹性常数 k 表征.

氟化钙结构如图 2 所示. 正离子-负离子最近邻间的非 Coulomb 作用采用 Born-Mayer 形式

$$V_1(r) = A_1 \exp(-r/\rho_1) \quad (2)$$

描述, 其中 r 是最近邻正、负离子电子壳中心之间的距离. 三种碱土氟化物中 $\text{F}^- - \text{F}^-$ 离子次近邻间非 Coulomb 作用统一用 Backinham 函数

$$V_2(r) = A_2 \exp(-r/\rho_2) - C_2/r^6 \quad (3)$$

描述, 其中 r 是 F^- 离子电子壳中心之间的距离. 在经验参数的拟合中, 我们将 F^- 离子的净电荷调整为 0.97 e (e 为电子电量).

基于电子壳模型对氟化钙结构离子晶体弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , Raman 频率 ω_R , 长光学横波频率 ω_{TO} 的计算可参阅 $Axe^{[1]}$ 和 $Srinivasan^{[1]}$ 的程式, 只不过因我们目前取 F^- 离子静电荷为非整数电子电量 ($0.97 e$), 对文献 [1, 10] 中原始计算公式的常数因子要进行相应的调整.

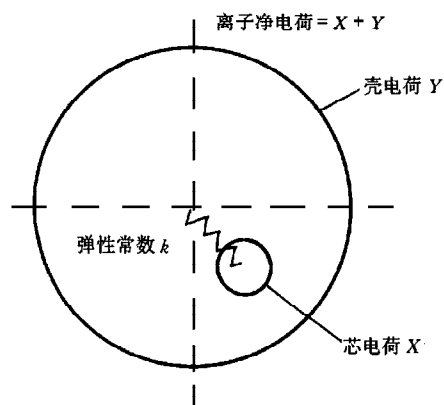


图 1 电子壳模型

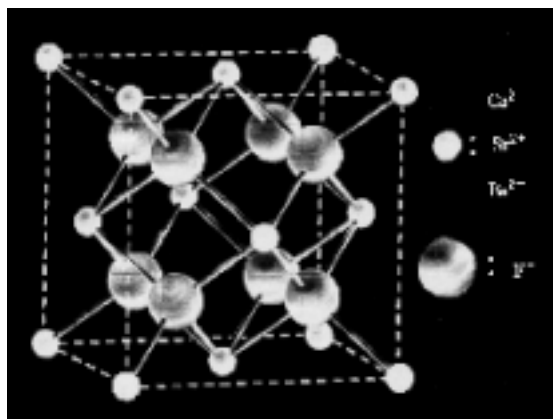


图 2 氟化钙结构

由于采用收敛相对缓慢的 Backinham 函数描述 $F-F$ 离子之间非 Coulomb 作用, 在计算单位晶格形成能时, 要适当计入超越晶胞范围的 F 离子间互作用的贡献.

离子实集中了离子质量而不易移动, 在迅变情况下只有电子壳参与对高频电场的响应. 设在 Lorentz 有效电场 E_x^{eff} (立方对称, 只需讨论一个代表性方向) 作用下, 单位晶胞能量变化为

$$\Delta U = -q_s^T x_s E_x^{\text{eff}} + \frac{1}{2} x_s^T R x_s + \frac{1}{2} x_s^T K x_s, \quad (4)$$

其中 q_s 是电子壳电荷“矢量”, x_s 是电子壳在 x 方向位移“矢量”. 氟化钙结构每个元胞含有两个 F 离子和一个碱土离子, 所以“矢量”具有三个分量.

矩阵 R 可具体写成

$$R = \begin{bmatrix} \frac{8}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) & -\frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) & -\frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) \\ -\frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) & \frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) + 2(\alpha_2 + 2\beta_2) & -2(\alpha_2 + 2\beta_2) \\ -\frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) & -2(\alpha_2 + 2\beta_2) & \frac{4}{3}(\alpha_1 + 2\beta_1) + 2(\alpha_2 + 2\beta_2) \end{bmatrix} \left(\frac{e^2}{2v} \right),$$

其中 $\alpha_1(e^2/2v) = \partial^2 V_1 / \partial r^2 |_{r=r'}$, $\alpha_2(e^2/2v) = \partial^2 V_2 / \partial r^2 |_{r=r_0}$,

$$\beta_1(e^2/2v) = \left(\frac{1}{r} \partial V_1 / \partial r \right) \Big|_{r=r'}, \quad \beta_2(e^2/2v) = \left(\frac{1}{r} \partial V_2 / \partial r \right) \Big|_{r=r_0},$$

v 是元胞体积, r_0 是 $F-F$ 离子次近邻距离, $r' = \sqrt{3} r_0 / 2$, 是正-负离子最近邻距离, K 是对角矩阵, 可相应写成

$$\underline{\mathbf{K}} = \begin{vmatrix} k_+ & & \\ & k_- & \\ & & k_- \end{vmatrix},$$

k_+ , k_- 分别是正、负离子自身电子壳与离子实之间耦合弹性常数.

由体系平衡条件 $\partial(\Delta U)/\partial \mathbf{x}_s = \mathbf{0}$ 得

$$\mathbf{x}_s/E_x^{\text{eff}} = (\mathbf{R} + \underline{\mathbf{K}})^{-1} \mathbf{q}_s, \quad (5)$$

于是可将极化率 α 写成

$$\alpha = \mathbf{q}_s^T (\mathbf{R} + \underline{\mathbf{K}})^{-1} \mathbf{q}_s. \quad (6)$$

据此按 Clausius-Mossotti 公式计算高频介电常数 ϵ_∞

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{v} \alpha = \frac{4\pi}{v} \mathbf{q}_s^T (\mathbf{R} + \underline{\mathbf{K}})^{-1} \mathbf{q}_s, \quad (7)$$

还可以按下列公式分别计算氟化钙结构中正离子和负离子各自对极化率的贡献

α_+ , α_- :

$$\alpha_+ = (\mathbf{q}_s^+, 0, 0) \mathbf{R}^{-1} \mathbf{q}_s \quad (\mathbf{q}_s^+ : q_s^{\text{Ca}}, q_s^{\text{Sr}} \text{ 或 } q_s^{\text{Ba}}), \quad (8)$$

$$2\alpha_- = (0, q_s^{\text{F}}, q_s^{\text{F}}) \mathbf{R}^{-1} \mathbf{q}_s. \quad (9)$$

对静态介电常数的讨论要同时计入电子壳和离子实对静电场的响应. 可将在 E_x^{eff} 作用下, 每个元胞能量变化写成

$$\Delta U = - \{ \mathbf{q}_c^T \mathbf{x}_c + \mathbf{q}_s^T \mathbf{x}_s \} E_x^{\text{eff}} + \frac{1}{2} \mathbf{x}_s^T \mathbf{R} \mathbf{x}_s + \frac{1}{2} (\mathbf{x}_s - \mathbf{x}_c)^T \underline{\mathbf{K}} (\mathbf{x}_s - \mathbf{x}_c),$$

其中 $\mathbf{q}_c$ 是离子实电荷“矢量”, $\mathbf{x}_c$ 是离子实在 x 方向位移“矢量”, 可按以下方式示意的矢量 $\mathbf{Q}$ 和 $\mathbf{x}$ 以及矩阵 $\mathbf{R}'$

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{q}_c \\ \mathbf{q}_s \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_c \\ \mathbf{x}_s \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}' = \begin{bmatrix} \mathbf{K} & -\underline{\mathbf{K}} \\ -\underline{\mathbf{K}} & \mathbf{K} + \underline{\mathbf{K}} \end{bmatrix},$$

简化 ΔU 的书写:

$$\Delta U = - \mathbf{Q}^T \mathbf{x} E_x^{\text{eff}} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{R}' \cdot \mathbf{x}, \quad (10)$$

由系统平衡条件 $\partial(\Delta U)/\partial \mathbf{x} = \mathbf{0}$ 得

$$\mathbf{x}/E_x^{\text{eff}} = (\mathbf{R}')^{-1} \mathbf{Q}. \quad (11)$$

进一步按 Clausius-Mossotti 公式计算静态介电常数 ϵ_0

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{v} \mathbf{Q}^T (\mathbf{R}')^{-1} \mathbf{Q}. \quad (12)$$

表 1 列举通过经验参数法拟合得到的势参数. 与表 1 势参数对应的晶格形成能、弹性常数、介电常数、Raman 频率、长光学横波频率和极化率计算值列于表 2.

表 2 中提供实验值的文献与 Catlow 和 Norgett^[7]所引用的基本相同, 只是我们对 F^- 离子在晶体中的电子极化率改引了距今更近一些的报道值(Jaswal 和 Sharma)^[11].

表 1 CaF₂, SrF₂ 和 BaF₂ 的离子间相互作用势参数和电子壳模型参数

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
A_1/eV	4737.1	5263.3	3694.4
ρ_1/nm	0.02465	0.02591	0.02898
A_2/eV	1127.7	1127.7	1127.7
ρ_2/nm	0.02753	0.02753	0.02753
$C_2/(10^{-6} \text{ eV}\cdot\text{nm}^6)$	15.83	15.83	15.83
$Y_+(e)$	-14.17	-17.60	-16.27
$Y_-(e)$	-2.13	-2.13	-2.13
$k_+/(10^2 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2})$	3770.7	3403.9	1708.0
$k_-/(10^2 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2})$	72.9	70.5	72.8

注: Y_+ , Y_- 为正、负离子电子壳电荷, k_+ , k_- 为正、负离子自身电子壳与离子实间弹性常数

表 2 CaF₂, SrF₂ 和 BaF₂ 的晶格形成能、弹性常数、介电常数、Raman 频率、长光学横波频率和极化率的计算值与实验值比较

	CaF ₂		SrF ₂		BaF ₂	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
H_L	-26.76	-26.27	-25.33	-24.62	-23.81	-22.69
C_{11}	17.124	17.66	12.88	13.59	9.810	10.10
C_{12}	4.675	4.81	4.748	4.78	4.481	4.28
C_{44}	3.624	3.55	3.308	3.29	2.544	2.64
ϵ_0	6.47	6.47	6.15	6.16	6.96	6.94
ϵ_∞	2.05	2.03	2.08	2.10	2.18	2.19
ω_{TO}	270.0	265.0	228.5	224.0	190.0	189.6
ω_R	330.5	311.0	292.6	284.9	251.5	256.4
α_+	0.781	0.782	1.335	1.329	2.253	2.254
α_-	0.858	0.842	0.858	0.877	0.858	0.865
C_{111}	-124.6	-114.0	-82.1	-81.3	-58.4	-55.3
C_{112}	-40.0	-39.6	-30.9	-34.9	-29.9	-27.6
C_{123}	-25.4	-24.6	-18.1	-22.9	-20.6	-18.0
C_{144}	-12.4	-13.6	-9.5	-10.7	-12.1	-7.5
C_{166}	-21.4	-26.5	-17.5	-19.0	-8.9	-12.4
C_{456}	-7.5	-10.9	-4.2	-5.8	-2.7	-1.8

注: $H_L(\text{eV})$ 是晶格形成能, C_{11} , C_{12} 和 $C_{44}(10^{10}\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$ 是二阶弹性常数, ϵ_0 是介电常数, ϵ_∞ 是高频介电常数, $\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$ 是长光学横波频率, $\omega_R(\text{cm}^{-1})$ 是 Raman 频率, α_+ , $\alpha_- (10^{-3} \text{ nm}^3)$ 是正、负离子极化率, C_{111} , C_{112} , C_{123} , C_{144} , C_{166} 和 $C_{456}(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$ 是二阶弹性常数.

3 讨 论

对势参数拟合的全局性结果与 F 在离子晶体中极化率的引用实验值关系很大. 例如引用 Tessman 和 Kahn^[12]或 Benson 等人^[13]报道的实验值, 对于电子壳电量 Y_+ 一律取负值就导致计算值与实验值的均方差高居不下(约 10%), 反之, 如 Y_+ 取正值, 就可大大提高拟合精度, 得到 Catlow 和 Norgett 过去的结果^[7]. 我们改用 Jaswal 和 Sharma 有关 F 在离子晶体中极化率的实验值, 并将 F 离子净电荷调整为 0.97 e(这种对电量约化在卤化碱离子晶体的研究中曾为许多作者^[8, 14]采用), 就可实现参数 Y_+ 和 Y_- 一律取负值的模型

合理要求, 以及对 CaF_2 , SrF_2 和 BaF_2 各物理实验值的拟合均方差小于 4% 的满意结果。

- [1] J. D. Axe, *Phys. Rev.*, **B1**(1965), 2718.
- [2] A. B. Lidiard, M. J. Norgett, In "Computational Solid State Physics" eds. F. Herman *et al.* (Plenum Press, New York, 1972), p. 385.
- [3] B. G. Dick, A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **112**(1958), 90.
- [4] B. Szigeti, *Proc. Roy. Soc.*, **A204**(1950), 51.
- [5] U. Schroder, *Solid State Commun.*, **4**(1966), 347.
- [6] M. J. Sangster, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**(1974), 195.
- [7] C. R. A. Catlow, M. J. Norgett, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**(1973), 1325.
- [8] C. R. A. Catlow, K. M. Diller, M. J. Norgett, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**(1977), 1395.
- [9] A. D. B. Woods, R. A. Cowley, W. Cochran *et al.*, *Phys. Rev.*, **131**(1963), 1030.
- [10] R. Srinivasan, *Phys. Rev.*, **165**(1968), 1054.
- [11] S. S. Jaswal, T. P. Sharma, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**(1973), 509.
- [12] J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **92**(1953), 890.
- [13] G. C. Benson, E. Dempsey, *Proc. Roy. Soc.*, **266A**(1962), 344.
- [14] M. J. L. Sangster, R. M. Atwood, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**(1978), 1541.

EMPIRICAL PARAMETERIZATION OF INTER-IONIC POTENTIALS FOR ALKALINE EARTH FLUORIDES *

FENG SHAO-XIN JIN QING-HUA GUO ZHEN-YA LI BAO-HUI DING DA-TONG

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 3 April 1998)

ABSTRACT

When the functional forms of non-coulombic inter-ionic short-range potentials have been defined, the bulk properties of ionic crystals can be calculated. The parameters presented in potential functions are determined by fitting procedure, to reproduce as closely as possible the measured crystal data. In the present study, the shell model is employed for the investigations of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 ionic crystals. Remarkable feature of the present fitting procedure is that all the shell charges are sure to be negative and recent experimental data are adopted. The anion (F^-) charge, which is assumed to be common to the three fluorides, is adjusted to 0.97 e. In so doing, the obtained model parameter set is able to produce a satisfactory agreement between the calculated results and the experimental data, such as lattice formation energies, elastic constants, dielectric constants, ionic polarizabilities, transverse optic and Raman frequencies, for the alkaline earth fluorides.

PACC: 6000; 6150L

* Project supported by the Foundation of High Technology Research and Development Plan (Grant No. 751-001-0102), China.