一、离子弹性位移极化

离子晶体介质的介电常数值 ε_r 与其光折射率 n^2 值大得多。

KCl:	$n^2 = 2.13$	$\varepsilon_r = 4.68$
TiO_2:	$n^2 = 7.3$	$\varepsilon_r = 110 \sim 114$
CaF_2:	$n^2 = 1.99$	$\varepsilon_r = 8.43$
Na-Ca-Si 玻璃:	$n^2 = 2.28 \sim 2.31$	$\varepsilon_r = 12 \sim 18$

一、离子弹性位移极化

这类离子晶体介质中，除存在电子位移极化机制外，还存在别种极化机制。

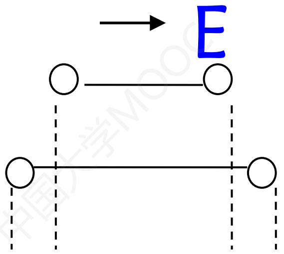
正负离子在电场作用下，正离子将偏离平衡位置沿顺电方向位移，负离子沿反电场方向位移，这样就发生极化。

这种正负离子发生相对位移而形成的极化，称离子位移极化。

一、离子弹性位移极化

正负离子在电场作用下相对位移

$x = x_+ + x_-$



孤立正负离子对

感应电偶极矩 $\vec{\mu}_i = q\vec{x} = \alpha_i \vec{E}_e$

α_i为离子位移极化率

一、离子弹性位移极化

把离子看成是荷电刚球同时带有点弹性，

在离子晶体中最近邻距离便等于两离子的接触距离，即最近邻两个离子的半径之和。

一、离子弹性位移极化

无外电场时，正负离子处于平衡位置，间距为a，a又称晶格常数。

由于热运动，离子位置发生变化，离开平衡位置，发生位移x（$x << a$），离子间以弹性力相联系，弹性恢复系数k，其弹性恢复力kx。

一、离子弹性位移极化

电场力 qE_e　　平衡时 $qE_e = kx$

极化率 $\alpha_i = q^2/k$

由于恢复力是一种弹性力，可用谐振方程求恢复力常数 k

一、离子弹性位移极化

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{k}{m}x=0$$

m为折合质量 $\frac{1}{m}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$ $\quad m=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$

m_1 m_2 为离子质量

固有频率 $w_0=2\pi f_0=\sqrt{k/m}$

$$k=4\pi^2f_0^2m=4\pi^2f_0^2\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$$

一、离子弹性位移极化

利用波动力学和物理化学的简单关系：

离子振动光学支频率 $f_0=\dfrac{c}{\lambda}$

c为光速，λ为吸收波长，由离子对的吸收光谱求出。

一、离子弹性位移极化

$$m_1 = \frac{M_1}{N_0} \qquad m_2 = \frac{M_2}{N_0}$$

N_0 为阿佛加德罗常数

M_1 M_2 为正、负离子的摩尔质量

一、离子弹性位移极化

$$k = 4\pi^2 c^2 M_1 M_2 / \lambda^2 N_0 (M_1 + M_2)$$

谐振子模型离子位移极化率:

$$\alpha_i = \frac{q^2 N_0 \lambda^2 (M_1 + M_2)}{4\pi^2 c^2 M_1 M_2}$$

一、离子弹性位移极化

还可以用另一种方法来推导恢复力常数k：

两个异性离子之间存在库仑引力势能 $-q^2/4\pi\varepsilon_0 r$，但他们没有因库仑力引力而无限靠近乃至重合，这又是因为两个离子靠近到一定距离时，他们的电子云斥力又显著起来，电子之间的排斥能 $b/4\pi\varepsilon_0 r^n$，b和 n为晶格参数，待定。

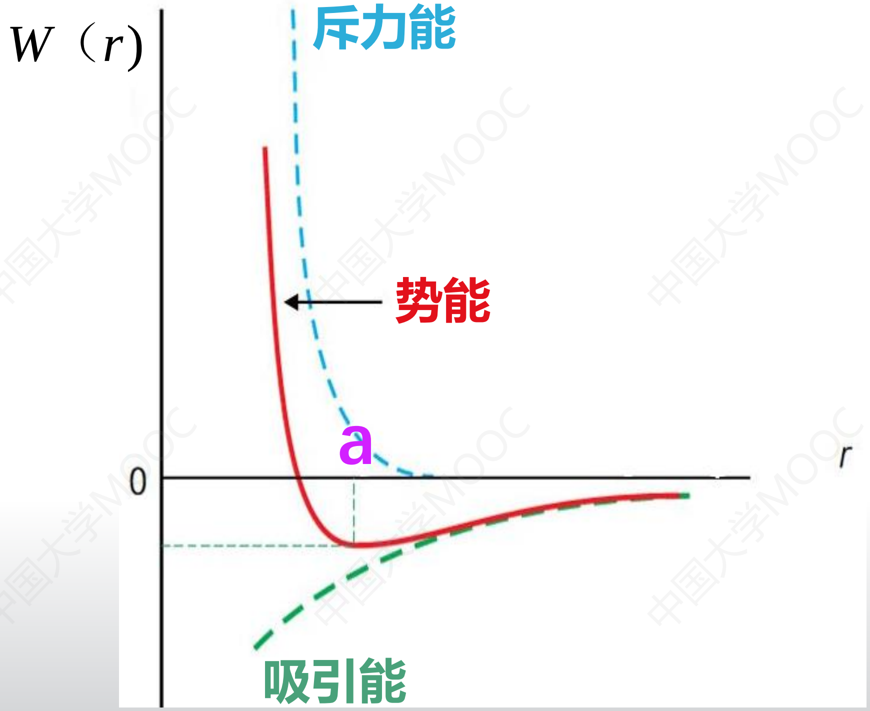
一、离子弹性位移极化

$$W(r)=-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{b}{4\pi\varepsilon_0 r^n}$$

近邻作用的斥力能

长程作用的库仑引力势能

一、离子弹性位移极化



在r=a时，

离子处于平衡状态，

W（r）具有极小值，

$$\frac{dW(r)}{dr}\bigg|_{r=a} = 0 = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 a^2} - \frac{nb}{4\pi\varepsilon_0 a^{n+1}}$$

一、离子弹性位移极化

如果分子在r=a处附近，动能小于势能的绝对值，分子则不能自由移动，而在平衡位置附近作微小振动，这时物质处于凝聚态（固态）。

$$W(r)=-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{qa^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n r^n}$$

一、离子弹性位移极化

在电场作用下，正负离子发生相对位移后：

$r=a+x \qquad x<<a$

一、离子弹性位移极化

把W(r)在a处作泰勒级数展开

$$W(r) = W(a) + W'(a)x + \frac{1}{2}W''(a)x^2 + \ldots\ldots + \frac{x^m}{m!}W^{(m)}(a) + \ldots\ldots$$

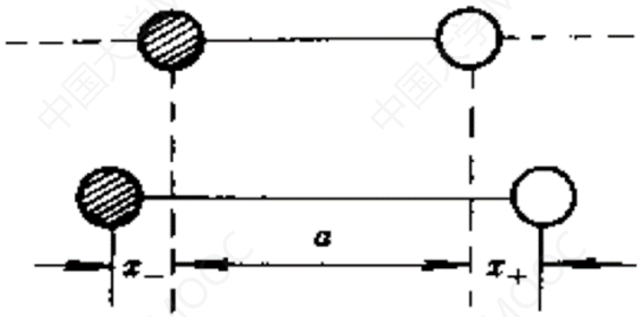
略去高次项，只取到二次项

$$W(r) = W(a) + W'(a)x + \frac{1}{2}W''(a)x^2 = W(a) + \frac{1}{2}W''(a)x^2$$

$$W'(a) = 0 \qquad k = \frac{\partial^2 W(r)}{\partial r^2}\Big|_{r=a} = \frac{(n-1)q^2}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$$

故离子位移极化率 $\alpha_i = \dfrac{q^2}{k} = \dfrac{4\pi\varepsilon_0 a^3}{n-1}$

一、离子弹性位移极化



晶格常数a等于正离子半径 x_+和负离子半径 x_- 之和

孤立离子对的位移极化率 $\alpha_i = \dfrac{4\pi\varepsilon_0(r_+ + r_-)^3}{n-1}$

n值一般取9~12

α_i 与 α_e 的数量级相同为 $10^{-40}\ Fm^2$