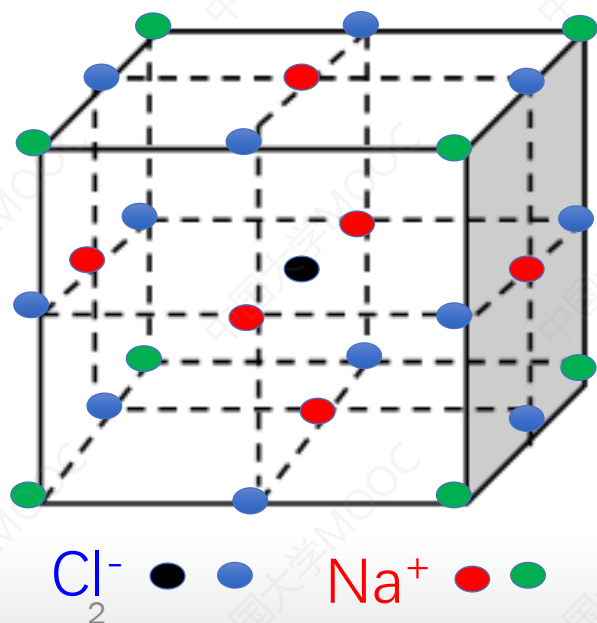


二、三维分布离子晶体位移极化

◆ 三维分布的离子晶体位移极化

对于三维分布的离子晶体而言，则必须考虑离子周围所有其它正负离子对它的作用。

二、三维分布离子晶体位移极化

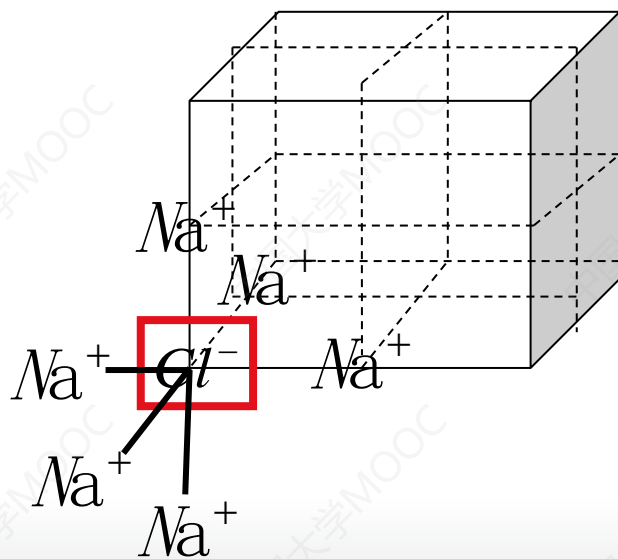


例如NaCl晶体，选负离子 Cl^- 作为坐标原点。

在 Cl^- 最近邻有**六个** Na^+ 离子，
距离 r ，库仑引力势能

$$-6q^2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

二、三维分布离子晶体位移极化



次近邻有12个 Cl^- 离子，距离 $\sqrt{2}r$ ，库仑引力势能

$$12q^2 / 4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r$$

再远则是相距 $\sqrt{3}r$ 的8个 Na^+ 离子，库仑引力势能

$$-8q^2 / 4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r$$

二、三维分布离子晶体位移极化

可见NaCl晶体内，某一离子与周围离子的库仑引力势能为：

$$W(r) = -\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots\right) \frac{a^3}{4\pi\epsilon_0 r} = -A q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots\right)$ 称马德隆常数，其大小视晶体结构而异，对NaCl晶体 $A=1.75$

二、三维分布离子晶体位移极化

离子间电子云排斥能随距离迅速减小，故只计及最近6个正离子 Na^+ 与被考察负离子 Cl^- 之间的排斥能

$$W_2(r) = 6b/4\pi\epsilon_0 r^n$$

总的势能

$$W(r) = W_1(r) + W_2(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-A \frac{q^2}{r} + \frac{6b}{r^n} \right)$$

二、三维分布离子晶体位移极化

推导出 $b = A a^{n-1} q^2 / 6n$

$$k = A(n-1)q^2 / 12\pi\epsilon_0 a^3$$

离子极化率

$$\alpha_i = \frac{q^2}{k} = 4\pi\epsilon_0 \frac{3a^3}{A(n-1)} = 4\pi\epsilon_0 \frac{a^3}{0.58(n-1)}$$

二、三维分布离子晶体位移极化

对具有立方点阵结构的NaCl离子晶体，除了具有电子位移极化以外，还有离子位移极化。

前已证明，具有立方对称点阵结构的离子晶体的有效电场，可以认为是洛仑兹场。

于是得Clausies Mossotti方程

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n_0}{3\varepsilon_0} (\alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} + \frac{q^2}{k}) = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{n_0}{3\varepsilon_0} \frac{q^2}{k}$$

二、三维分布离子晶体位移极化

但这公式与实验结果相偏差，原因在Lorentz有效场过于笼统和粗糙。

离子位移极化，只发生在离子键构成的晶体，如TiO₂，CaTiO₃，BaTiO₃，或陶瓷电介质中的晶相中，不会发生气体或液体之中，因为气液不具有互作用势能。

$$W(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-A \frac{q^2}{r} + \frac{6b}{r^n} \right)$$

二、三维分布离子晶体位移极化

离子位移极化所需时间与离子晶格振动的周期在红外范围具有相同数量级，
为 $10^{-12} \sim 10^{-13} s$ ，比电子位移极化的速度慢2~3个数量级，属于快极化，
在极化过程中不伴随能量损失，没有弛豫。

二、三维分布离子晶体位移极化

离子晶体的介电常数与温度有关。
随着温度升高，离子间距离增大，它们之间相互作用减弱，
即恢复力常数 k 变小，离子位移极化率随温度升高而增大。

二、三维分布离子晶体位移极化

C—M方程两边对温度求导数：

$$\frac{3}{(\varepsilon_r + 2)^2} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{1}{3\varepsilon_0} (\alpha_{e+} + \alpha_{e-} + \frac{q^2}{k}) \frac{dn_0}{dT} - \frac{n_0 q^2}{3\varepsilon_0 k^2} \frac{dk}{dT} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} - \frac{n_0 q^2}{3\varepsilon_0 k^2} \frac{dk}{dT}$$

二、三维分布离子晶体位移极化

定义温度系数

$$\beta_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} - \frac{(\varepsilon_r + 2)^2}{9\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{n_0 q^2}{k^2} \frac{dk}{dT}$$

随温度升高，电介质的
密度减小，该项为负

温度升高，离子间距增大， k 减弱，离子
位移极化增强，第二项为正

二、三维分布离子晶体位移极化

第一项：随温度升高，电介质的密度减小，该项为负，使电子位移极化和离子位移极化所贡献的极化强度减弱。

第二项：温度升高，离子间距增大， k 减弱，离子位移极化增强，第二项为正，

第一项与第二项在数值上相差不多，综合结果使离子晶体的介电常数的温度系数 $\beta_\varepsilon = \frac{d\varepsilon_r}{\varepsilon dT}$ 较小。

二、三维分布离子晶体位移极化

这就是离子晶体介电常数温度升高虽有增加，但增加不多的原因。

$$\text{NaCl} \quad \beta_{\varepsilon} = 3.4 \times 10^{-4} / c^0$$

$$\text{KCl} \quad \beta_{\varepsilon} = 3.03 \times 10^{-4} / c^0$$

大多数离子晶体温度系数都是正的