

## 2.8. Микроскопическая теория поляризации диэлектриков.

Рассмотрим количественно вопрос о поляризации диэлектриков и опишем поляризацию как смещение электронов и атомных ядер под влиянием внешнего электрического поля. Для полярных и неполярных молекул и, соответственно, полярных и неполярных диэлектриков механизм поляризации различный. Рассмотрим подробнее эти механизмы.

### 2.8.1. Неполярные диэлектрики.

Дипольный момент неполярной молекулы в отсутствии внешнего электрического поля равен нулю:  $\vec{p}_0 = 0$ . Это справедливо для симметричных молекул, например, таких как:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CCl_4$ . Помещая такую молекулу во внешнее поле, происходит смещение орбит электронов относительно ядер, которое приводит к *наведенному* (индуцированному) дипольному моменту. Поскольку внешние поля, как правило, значительно меньше внутренних полей в атоме, то наведенные дипольные моменты малы. Так, оценивая электрическое поле, создаваемое ядром на Боровском радиусе электрона в атоме водорода, получаем:

$$E \sim \frac{e}{r^2} \approx \frac{4.8 \cdot 10^{-10} CGSE_q}{(5.3 \cdot 10^{-9} cm)^2} \sim 1.7 \cdot 10^7 CGSE_E \approx 5 \cdot 10^9 B/m$$

А электрическое поле, при котором происходит пробой в сухом воздухе, порядка  $E_0 \sim 10^4 B/m$ . При такой напряженности внешнего электрического поля  $E \leq E_0$  смещение зарядов в молекулах ничтожно, и можно считать, что индуцированный дипольный момент зависит от поля  $E$  линейно, что подтверждается экспериментально:

$$\vec{p} = \beta \vec{E} \quad (2.8.1)$$

Здесь  $\beta$  – *поляризуемость* молекулы. Для разных молекул поляризуемость  $\beta$  различна, но является константой для данной молекулы. Приведем некоторые примеры.

1) Проводящий шар радиуса  $a$  см обладает поляризуемостью и дипольным моментом, равными соответственно:

$$\beta = a^3, \quad \vec{p} = a^3 \vec{E} \quad (2.8.2)$$

Т.е. поляризуемость в системе CGSE измеряется в кубических сантиметрах. Напомним, что в параграфе 2.4 рассматривали поляризацию шара, при этом получали дипольный момент и поляризацию и их связь с полем внутри диэлектрика (формула (2.4.27):  $\vec{E}_{внутри} = -4\pi/3 \cdot \rho \delta \vec{l} = -4\pi/3 \cdot \vec{P}$ ):

$$\vec{p} = q \delta \vec{l} = \vec{P} V = \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{P} = -R^3 \vec{E}_{внутри}.$$

2) Поляризуемость атома водорода равна  $\beta = 0.67 \cdot 10^{-24} cm^3$ . Эта величина неплохо согласуется с поляризуемостью металлического шара, так как радиус атома водорода –  $R_H \approx 10^{-8} cm$ .

Поляризуемости молекул определяются на опыте и вычисляются теоретически в рамках квантовой механики.

**Примечание 1.** Если молекула не обладает сферической симметрией, то направления векторов  $\vec{p}$  и  $\vec{E}$  могут не совпадать.

Пусть имеем макроскопическое тело, состоящее из неполярных сферически симметричных молекул. Если имеем газ молекул, то поле  $\vec{E}'$ , действующее на каждую молекулу (т.е. поле, создаваемое всеми зарядами и диполями за исключением рассматриваемой молекулы), в силу разреженности системы примерно совпадает со средним полем внутри диэлектрика  $\vec{E}$ :

$$\vec{E}' \approx \vec{E} \quad (2.8.3)$$

Следует отметить, что для плотных сред и тел это не так:  $\vec{E}' \neq \vec{E}$ , и этот случай рассмотрим ниже.

Далее, учитывая (2.8.3), вектор поляризации определяется

$$\vec{P} = n \vec{p} = \alpha \vec{E} = n \beta \vec{E} \quad (2.8.4)$$

где  $n$  – концентрация молекул,  $\alpha$  – поляризуемость единицы объема вещества. Для диэлектрической проницаемости имеем:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi n\beta \quad (2.8.5)$$

Поляризуемость неполярной молекулы  $\beta$  является молекулярной константой, зависящей только от внутреннего строения молекулы, поэтому в газах диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  не зависит от температуры  $T$ , а является только функцией плотности  $n$  газа.

Для плотных диэлектриков теоретическое описание встречает большие трудности. Простейший способ, предложенный Лоренцем, определения действующего поля  $\vec{E}'$  состоит в следующем. Будем считать линейные размеры молекул очень малыми, тогда можно пренебречь изменениями *действующего* поля в пределах молекулы, т.е. считать, что поле  $\vec{E}'$  относится к центру молекулы. Для нахождения дипольного момента молекулы необходимо поле  $\vec{E}$  заменить на действующее поле  $\vec{E}'$ , т.е.

$$\vec{p} = \beta \vec{E}' \quad (2.8.6)$$

Действующее поле для плотных газов и кубических кристаллов примерно равно полю внутри сферы бесконечно малого радиуса, вырезанной внутри диэлектрика. Найдем это поле из достаточно простых представлений: из среднего поля внутри диэлектрика вычтем поле, создаваемое поляризованным шариком или сферой малого радиуса. Так до удаления сферы поле в равномерно поляризованном диэлектрике однородно и равно средней напряженности макрополя  $\vec{E}$ . После удаления сферы напряженность поля внутри ее  $\vec{E}'$  получается вычитанием поля равномерно поляризованной сферы  $\vec{E}_{внутри} = -\frac{4\pi}{3}\pi\vec{P}$  (см формулу (2.4.27) для поля внутри равномерно поляризованного шара) из  $\vec{E}$ :

$$\vec{E}' \approx \vec{E} - \left(-\frac{4\pi}{3}\pi\vec{P}\right) = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\pi\vec{P} \quad (2.8.7)$$

Так как на диполь действует сила, связанная с  $\vec{E}'$ , то вектор поляризации из (2.8.6) равен:

$$\vec{P} = n\vec{p} = n\beta\vec{E}', \quad (2.8.8)$$

откуда получаем:

$$\vec{P} = n\beta\left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\pi\vec{P}\right) \quad (2.8.9)$$

и далее, поскольку вектор поляризации пропорционален полю  $\vec{E}$ , имеем:

$$\vec{P} = \frac{n\beta}{1 - \frac{4\pi}{3}n\beta} E = \alpha E \quad (2.8.10)$$

Отметим, что здесь поляризуемость  $\alpha$  определяется не по формуле (2.8.4), которая была справедлива для случая (2.8.3). Пользуясь определением диэлектрической постоянной  $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$  из (2.8.10) можно получить следующее соотношение:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}n\beta \quad (2.8.11)$$

Это *формула Клаузиуса – Моссотти*. Это соотношение лучше согласуется с опытом, чем (2.8.5), хотя тоже имеет ограниченное применение для жидких и газообразных диэлектриков с неполярными молекулами.

*Примечание 2. Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус, немецкий физик-теоретик, 1822–1888; Оттавиано Фабрицио Моссотти, итальянский физик, 1791–1863.*

## 2.8.2. Полярные диэлектрики.

Полярные молекулы имеют собственные дипольные моменты, величина которых порядка  $|\vec{p}_0| \sim 10^{-18}$  CGSE<sub>p</sub>. Примеры полярных молекул: H<sub>2</sub>O, HCl, HBr, CO, спирты, эфиры и т.д.

В настоящем рассмотрении в основном опять ограничимся случаем достаточно разреженных газов, когда действующее поле  $\vec{E}'$  можно отождествить со средним полем  $\vec{E}$ . В первом приближении можно пренебречь наведенными дипольными моментами, поскольку они на несколько порядков меньше

$|\vec{p}_{ind}| \sim 10^{-22} CGSE_p$  собственных дипольных моментов  $|\vec{p}_0| \sim 10^{-18}$ . Поэтому поляризация диэлектрика, главным образом, обусловлена поворотами осей дипольных молекул в электрическом поле.

Если внешнего поля нет, то дипольные моменты молекул направлены хаотично и их сумма равна нулю

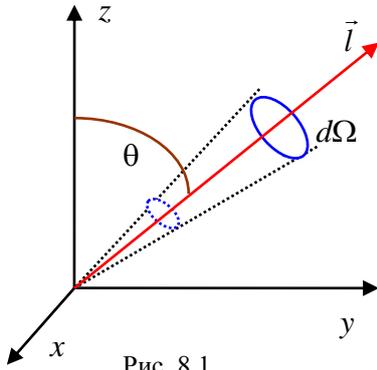


Рис. 8.1.

$\sum_i \vec{p}_i = 0$  и поляризация также отсутствует  $\vec{P} = 0$ . Введем функцию распределения по направлениям диполей в пространстве  $f(\vec{l})$  (см рис. 8.1):

$$f(\vec{l}) = \frac{1}{n} \frac{dn}{d\Omega}, \quad (2.8.12)$$

где  $d\Omega$  – элемент телесного угла, а  $dn = nf(\vec{l})d\Omega$  – среднее число диполей в 1 объема, оси которых лежат в пределах телесного угла  $d\Omega$ . Здесь вектор  $\vec{l}$  указывает направление оси элемента телесного угла как показано на рис. 8.1.

Включим поле  $\vec{E}$ , пусть оно направлено по оси  $z$ , тогда  $f(\vec{l})$  определяется функцией распределения Больцмана:

$$f(\vec{l}) = C \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2.8.13)$$

где  $W$  – потенциальная энергия диполя  $\vec{p}_0$  во внешнем поле:

$$W = -(\vec{p}_0, \vec{E}) \quad (2.8.14)$$

Рассмотрим случай слабых полей (так обычно и бывает на практике) и не слишком малых температур, при этом выполняется условие:

$$(\vec{p}_0, \vec{E}) = p_0 E \cos \theta \ll kT \quad (2.8.15)$$

где угол  $\theta$  – угол между направлением внешнего поля и дипольного момента молекулы (см рис. 8.1). Тогда разлагаем (2.8.13) в ряд по степеням  $W/kT$ :

$$C \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = C \left(1 - \frac{W}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{W}{kT}\right)^2 - \dots\right) \approx C \left(1 + \frac{\vec{p}_0 \vec{E}}{kT}\right) = C \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta\right) \quad (2.8.16)$$

Постоянную  $C$  находим из нормировки функции распределения:  $\int f(\vec{l}) d\Omega = 1$  при интегрировании по всем углам, т.е. из соотношения:

$$C \cdot 4\pi + C \frac{p_0 E}{kT} \iint \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (2.8.17)$$

Интеграл по углу  $\theta$  равен нулю (физически это ясно, т.к. проекция  $l_z$  принимает одинаково часто положительные и отрицательные значения). Итак, нормировочная постоянная равна:

$$C = \frac{1}{4\pi} \quad (2.8.18)$$

Тогда для функции распределения (2.8.16) получаем:

$$f(\vec{l}) = \frac{dn}{nd\Omega} = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta\right) \quad (2.8.19)$$

Очевидно, что вектор поляризации  $\vec{P}$  будет параллелен вектору  $\vec{E}$ . Тогда вклад в вектор поляризации от  $dn = nf(\vec{l})d\Omega$  диполей, ориентированных под углом  $\theta$  в телесном угле  $d\Omega$ , равен:

$$|d\vec{P}| = dn \cdot p_0 \cos \theta = \frac{np_0}{4\pi} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta d\Omega \quad (2.8.20)$$

Откуда полную поляризацию определяем интегрированием по всему телесному углу:

$$P = \int_{4\pi} dP = \frac{np_0}{4\pi} \int \cos\theta d\Omega + \frac{np_0^2 E}{4\pi kT} \int \cos^2\theta d\Omega \quad (2.8.21)$$

Так как интегралы равны:

$$\int \cos\theta d\Omega = 0 \quad \text{и} \quad \iint \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{3},$$

получаем:

$$P = \frac{np_0^2}{3kT} E = \alpha E \quad (2.8.22)$$

Таким образом, поляризуемость полярных диэлектриков равна:

$$\alpha = \frac{np_0^2}{3kT} \quad (2.8.23)$$

Важно отметить, что поляризуемость полярных диэлектриков прямо пропорциональна концентрации и обратно пропорциональна температуре. Последнее объясняется тем, что чем выше температура, тем выше кинетическая энергия молекул и тем труднее внешним полем выстроить диполи в одном направлении. Соответственно, диэлектрическая проницаемость определяется следующим соотношением:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha = 1 + \frac{4\pi np_0^2}{3kT} \quad (2.8.24)$$

Полученные результаты справедливы и в квантовой механике, они в принципе справедливы до тех пор, пока справедлива статистика Больцмана.

**Примечание 3.** В разложении (2.8.16) следующая поправка к диэлектрической проницаемости появляется не во 2-ом порядке, а в 3-ем порядке по параметру  $(p_0 E/kT)$ , т.к. появляющиеся интегралы по  $d\Omega$  во втором порядке равны нулю.

Если еще, помимо собственного дипольного момента, учесть деформационную поправку к дипольному моменту, то имеем

$$\varepsilon = 1 + 4\pi n\beta + 4\pi \frac{np_0^2}{3kT} \quad (2.8.25)$$

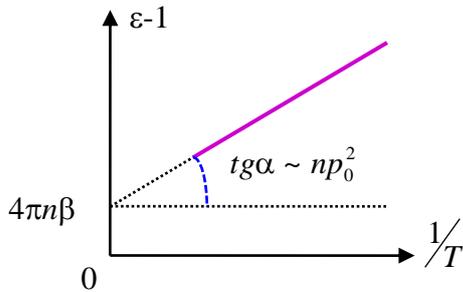


Рис. 8.2.

Деформационная часть не зависит от температуры  $T$ , а ориентационная часть — обратно пропорциональна температуре  $\sim 1/T$ . На эксперименте обычно строят график зависимости величины  $(\varepsilon - 1)$  от обратной температуры (см рис. 8.2). По длине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, определяют поляризуемость молекулы  $\beta$ . По наклону графика определяют дипольный момент  $p_0$  молекулы.

В заключение посмотрим, как при нормальных температурах выполняется условие  $(p_0 E/kT) \ll 1$ , которое мы использовали для разложения вероятности в ряд. Для этого рассмотрим собственный дипольный момент  $p_0 = 10^{-18}$

$CGSE_p$  при  $T=300 K$ . Теория, представленная выше, применима при следующем условии:

$$E \ll \frac{kT}{p_0} \approx \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{10^{-18}} = 4 \cdot 10^4 CGSE_E \approx 10^7 B/cm,$$

Отметим, что последнее значение значительно выше напряженности поля, при которой происходит электрический пробой воздуха. Поэтому при нормальных условиях формулы (2.8.24) и (2.8.25) хорошо описывают электрические свойства полярных и неполярных диэлектриков.