

данными табл. 9.2, находим, что $\alpha_C + 4\alpha_H = 4,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Очевидно, соединение атомов в молекулу как-то изменило электронную структуру. Измерения атомных и молекулярных поляризуемостей давно используются химиками для изучения структуры молекул.

9.6. Тензор поляризуемости

Молекулы являются, естественно, менее симметричными образованиями, чем атомы. Это увеличивает возможность возникновения индуцированного дипольного момента, не параллельного наводящему его электрическому полю. Рассмотрим молекулу двуокиси углерода. Это — линейная «сигароподобная» молекула; образующие ее атомы расположены так, как показано на рис. 9.14, а. Было

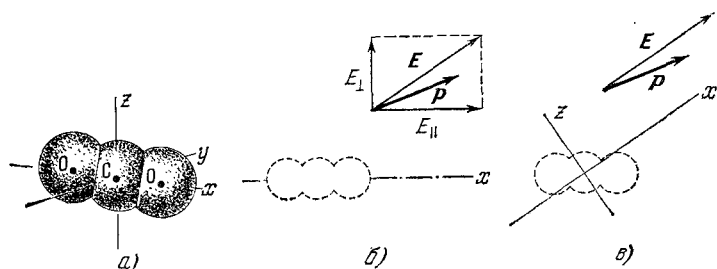


Рис. 9.14. а) Молекула двуокиси углерода поляризуется гораздо легче в направлении, параллельном ее длинной оси, чем перпендикулярно к ней. б) Это означает, что компонента приложенного поля E_{\parallel} действует более сильно, чем E_{\perp} . в) Таким образом, направление вектора индуцированной поляризации p не параллельно приложенному полю E .

бы удивительно, если бы такая электронная структура одинаково реагировала на продольную и поперечную деформации. Следует, в общем, ожидать, что электрическое поле, приложенное параллельно оси, вызовет индуцированный дипольный момент, отличный по величине от момента, индуцированного полем той же величины, приложенным под прямым углом к оси молекулы. Действительно, поляризуемость молекулы CO_2 равна $4,05 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ для поля, приложенного параллельно оси, и немного меньше половины этой величины для поперечного поля. Молекула имеет две поляризуемости, которые можно обозначить через α_{\parallel} и α_{\perp} . Что произойдет, если мы приложим поле в каком-либо другом направлении, как это показано на рис. 9.14, б? Результат легко предсказать. Поскольку мы имеем дело с линейным *) явлением (действие прямо пропорционально причине, вызывающей его), то справедлив принцип суперпозиции. Мы можем разложить поле E на компоненты, параллельную и перпендикулярную к оси молекулы: $E_{\parallel} = E \cos \theta$ и $E_{\perp} = E \sin \theta$. Можно представить себе эти компоненты при-

*) Мы имеем дело также с линейной молекулой (атомы расположены по прямой линии)! Слово «линейная» имеет, конечно, совершенно различные значения в этих двух случаях.

ложенными по отдельности и затем получить вектор результирующего момента. E_{\parallel} создает момент вдоль оси молекулы, равный $p_{\parallel} = \alpha_{\parallel} E_{\parallel} = \alpha_{\parallel} E \cos \theta$.

Поле E_{\perp} вызывает момент, перпендикулярный к оси: $p_{\perp} = \alpha_{\perp} E \sin \theta$. Сложив эти моменты, мы получим магнитный момент \mathbf{p} , вызванный начальным полем \mathbf{E} . Вектор дипольного момента \mathbf{p} не параллелен полю \mathbf{E} , если $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$. Он отклонен в сторону вектора большей поляризуемости. (Можете ли вы указать механический аналог такого поведения?)

Этот пример показывает, что поляризуемость молекулы определяется не простым числом, скаляром, а скорее рядом коэффициентов, которые связывают линейным образом компоненты одного вектора, в данном случае \mathbf{p} , с компонентами другого вектора, \mathbf{E} . Этот ряд коэффициентов называется тензором. Наиболее общее выражение такого вида содержит девять коэффициентов и может быть записано следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ p_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ p_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Девять коэффициентов α , определенных этим выражением, образуют так называемый тензор поляризуемости.

В примере с молекулой CO_2 , если ось x ориентирована вдоль оси молекулы, коэффициенты $\alpha_{xx} = \alpha_{\parallel}$; $\alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha_{\perp}$, а шесть остальных равны нулю. При выборе другого направления для осей координат, скажем, под углом в 30° к оси молекулы, поле \mathbf{E} в направлении оси x , как показано на рис. 9.14, *в*, создает дипольный момент \mathbf{p} , имеющий компоненту в направлении оси z . Тогда α_{zx} не будет равно нулю. (Вы можете определить эту величину, разложив \mathbf{E} на компоненты: параллельную и перпендикулярную к оси молекулы, определив поляризацию, индуцированную этими компонентами, и затем z -компоненту результирующего вектора поляризации). Таким образом, элементы тензора поляризуемости зависят от ориентации осей координат. При повороте осей координат эти элементы преобразуются таким образом, чтобы соотношение между векторами \mathbf{E} и \mathbf{p} не изменилось: оно может зависеть только от направления \mathbf{E} по отношению к физической оси молекулы, а не от того, как мы расположим оси x , y и z . Мы не станем выводить здесь правила преобразования коэффициентов тензора. Они аналогичны правилам для преобразования компонент вектора. Если вы хотите заняться этим с минимальной затратой времени, то можете получить их для двумерного случая задачи 9.23.

В тензоре поляризуемости α только шесть коэффициентов из девяти являются независимыми. Можно доказать, что $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ и $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Таким образом, квадратная матрица всех девяти чисел всегда симметрична относительно главной диагонали. Симметрия тензора является одним из самых замечательных физических

фактов, которые заслуживают внимания. Она означает, что поле E , приложенное в направлении оси x , всегда вызывает z -компоненту поляризации, в точности равную x -компоненте поляризации, которая была бы вызвана равным полем, приложенным вдоль оси z . Если это кажется вам очевидным или тривиальным, вспомните, что это справедливо даже для совершенно несимметричной молекулы, например, для изображенной на рис. 9.15. Симметрия, аналогичная теореме взаимности, которую, в виде равенства взаимных индуктивностей, мы доказали в разделе 7.7, возникает не только из чисто геометрических условий, но из чего-то более сложного. В задаче 9.22 показано, как можно доказать симметрию тензора поляризуемости.

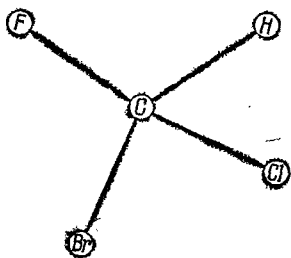


Рис. 9.15. Несимметричная молекула бромхлорофторометана. Это метан с тремя различными галоидами, замещающими три атома водорода. Все длины связей и углы тетраэдра несколько различны.

Из симметрии тензора поляризуемости α следует, что координатные оси всегда можно расположить таким образом, что «внедиагональные» коэффициенты α_{xy} и т. д. будут равны нулю. В такой системе координат поляризуемость молекулы полностью описывается тремя числами α_{xx} , α_{yy} и α_{zz} .

Это справедливо даже для молекулы, которая сама совершенно несимметрична. У нас нет времени, чтобы подробно заняться этими свойствами поляризуемости. Они чрезвычайно важны для понимания оптических свойств молекул и известны в данное время, пожалуй, даже больше химикам, чем физикам. Главной целью отступления в область тензора поляризуемости было ознакомление при помощи этого легко усваиваемого примера с природой тензора.

9.7. Собственные дипольные моменты

Некоторые молекулы так устроены, что имеют электрические дипольные моменты даже в отсутствие электрического поля. Они не симметричны даже в нормальном состоянии. Пример такой молекулы показан на рис. 9.15. Более простым примером может служить любая двухатомная молекула, состоящая из двух различных атомов, например, соляная кислота HCl . На оси такой молекулы нет ни одной точки, относительно которой молекула была бы симметрична; оба конца молекулы физически различны. Совпадение «центров тяжести» положительного и отрицательного зарядов в одной и той же точке на оси было бы чистой случайностью. При образовании молекулы HCl из первоначально сферических атомов H и Cl электрон атома H частично сдвигается по структуре Cl , оставляя ядро водорода частично обнаженным. Таким образом, на водородном конце молекулы имеется некоторый избыток положительных зарядов, а на конце с хлором соответствующий избыток отрицательных зарядов.