

При вычислении градиента по (I, 47) мы учитывали постоянство вектора \mathbf{P} .

Из формул (12,6) — (12,11) следует:

1) во внешнем однородном поле шар, поляризуясь, приобретает дипольный момент ($\mathbf{P}V$) и создает дополнительное поле, совпадающее с полем диполя, помещенным в центр шара;

2) внутри шара поле имеет постоянное значение и ослаблено в $\frac{3\varepsilon^{(i)}}{\varepsilon^{(i)} + 2\varepsilon^{(e)}}$ раз по сравнению с внешним полем.

Рассмотрим теперь незаряженный металлический шар, помещенный в однородное поле \mathbf{E}_0 . Поле вне шара найдется из решения уравнения Лапласа, удовлетворяющего тому же условию (12,3) на бесконечности и условию

$$\varphi = \varphi_M = 0 \quad (12,12)$$

на поверхности металла (потенциал φ_M можно принять за нуль потенциала).

Выражение для $\varphi^{(e)}$ снова можно написать в виде (12,4) и подобрать α так, чтобы удовлетворялось условие (12,12).

Можно, однако, просто в формулах для $\varphi^{(e)}$, $\mathbf{E}^{(e)}$ и \mathbf{P} , полученных выше для диэлектрического шара, считать диэлектрическую проницаемость внутри сферы $\varepsilon^{(i)} \rightarrow \infty$. Тогда сразу получается выражение

$$\varphi^{(e)} = -E_0^{(e)} r \left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right) \cos \theta = -E_0^{(e)} r + \frac{(r\mathbf{P}) V}{r^3},$$

где положено

$$\mathbf{P} = \frac{3}{4\pi} \mathbf{E}_0^{(e)}.$$

Поле внутри шара

$$\mathbf{E}^{(i)} = 0.$$

Плотность поверхностного заряда на поверхности шара равна

$$\omega_S = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=R}^{(e)} = \frac{3E_0}{4\pi} \cos \theta.$$

Полный заряд незаряженного шара остается, очевидно, равным нулю.

§ 13. Термодинамические потенциалы диэлектрика и диэлектрическая восприимчивость

Мы видели в предыдущем параграфе, что поле внутри диэлектрика существенно отличается от поля во внутреннем пространстве. При этом значение напряженности поля внутри диэлектрика зависит от его формы.

Пусть некоторый диэлектрик помещен во внешнее электрическое поле напряженности \mathbf{E}_0 . Для простоты мы в дальнейшем ограничимся случаем однородного и изотропного диэлектрика. Со статистической точки зрения диэлектрик можно считать квазизамкнутой подсистемой, помещенной во внешнее поле сил.

Энергия такой подсистемы будет отличаться от энергии той же подсистемы без поля. Напряженность поля является внешним параметром, с изменением которого изменяются уровни энергии системы.

Согласно результатам § 22 ч. III, энергия i -го уровня изменяется с изменением параметра по формуле (22,1). В нашем случае внешним параметром служит вектор \mathbf{E}_0 . Поэтому изменение его на величину $\delta\mathbf{E}_0$ приводит к изменению энергии i -го уровня на величину

$$\delta e_i = -\mathcal{P}_i \delta \mathbf{E}_0, \quad (13,1)$$

где \mathcal{P}_i представляет обобщенную силу, отвечающую внешнему параметру \mathbf{E}^1):

$$\mathcal{P}_i = -\frac{\partial e_i}{\partial \mathbf{E}_0}.$$

Поскольку нас будут интересовать средние значения, то, усредняя (13,1), имеем

$$\delta U = \overline{\delta e_i} = -\overline{\mathcal{P}_i} \delta \mathbf{E}_0 = -\mathcal{P} \delta \mathbf{E}_0, \quad (13,2)$$

где

$$\mathcal{P} = \overline{\mathcal{P}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{E}_0} \quad (13,3)$$

и U — средняя энергия системы (для удобства мы не пишем черты усреднения и просто опускаем индекс i) во внешнем поле.

Сравнивая (13,2) с (17,8) ч. I, нетрудно видеть, что \mathcal{P} представляет средний дипольный момент всего диэлектрика.

По определению среднего находим

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{\sum P_{ie} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \Omega(\epsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \Omega(\epsilon_i)} = -\frac{\sum \frac{\partial e_i}{\partial \mathbf{E}_0} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \Omega(\epsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \Omega(\epsilon_i)} = \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}_0} \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \Omega(\epsilon_i) = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{E}_0} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{E}_0}, \quad (13,4) \end{aligned}$$

где F — свободная энергия.

¹⁾ Производная по вектору имеет обычный смысл сокращенной записи соотношений для компонент векторов.

Производные по проециям внешнего параметра E_0 берутся при постоянных значениях температуры и всех остальных внешних параметров, характеризующих состояние системы. Формула (13,4) показывает, что средний дипольный момент тела и его поляризация $P = \frac{\mathcal{P}}{V}$ могут быть вычислены, если известна функция состояний системы и ее зависимость от напряженности внешнего поля. На основании (13,4) мы можем установить связь между изменением свободной энергии в поле dF и без поля dF_0 в виде

$$dF = dF_0 - \mathcal{P}dE_0. \quad (13,5)$$

Интегрируя (13,5), находим

$$F = F_0 - \int \mathcal{P} dE_0 = F_0 - V \int P dE_0 = F_0 - \frac{PE_0V}{2}. \quad (13,6)$$

При этом мы полагали, что в однородном поле и однородной диэлектрической среде вектор поляризации $P \sim E_0$. Это всегда имеет место для равномерно поляризующихся тел (в частности, тел эллипсоидальной формы).

Поляризация тела P связана с полем E соотношением (3,7). При этом, вообще говоря, поле E отлично от внешнего поля E_0 , поскольку диэлектрик искажает внешнее поле в окружающем его пространстве. Если, однако, его диэлектрическая проницаемость ϵ близка к единице, то $E_0 \approx E$ и $P = \kappa E \approx \kappa E_0$. При этом

$$dF = dF_0 - VPdE \quad (13,7)$$

или

$$F = F_0 - \frac{\kappa VE^2}{2} = F_0 - \frac{PEV}{2}. \quad (13,8)$$

Часто наряду со свободной энергией диэлектрика во внешнем поле F рассматривают полную свободную энергию диэлектрика за вычетом его потенциальной энергии во внешнем поле

$$dF' = dF_0 + VE_0 dP = dF_0 + EV dP, \quad (13,9)$$

$$F' = F_0 + VPE_0. \quad (13,10)$$

Иногда свободной энергией именуют также величину

$$F'' = F' + \frac{E_0^2 V}{8\pi} = F_0 + \frac{E_0^2 V}{8\pi} + VPE_0, \quad (13,11)$$

представляющую свободную энергию диэлектрика (за вычетом его потенциальной энергии во внешнем поле) плюс энергия внешнего электрического поля в объеме, заполненном диэлектриком.

Нетрудно найти, пользуясь (13,8), что

$$\begin{aligned} dF'' &= dF_0 + V \mathbf{E} d\mathbf{P} + \frac{1}{4\pi} V \mathbf{E} d\mathbf{E} = \\ &= dF_0 + V \mathbf{E} \left(d\mathbf{P} + \frac{d\mathbf{E}}{4\pi} \right) = dF_0 + \frac{V \mathbf{E}}{4\pi} d\mathbf{D}. \end{aligned} \quad (13,12)$$

Таким образом, F'' представляет энергию диэлектрика без поля плюс энергия поля в объеме, занятом диэлектриком.

Заметим, что из (13,12) следует

$$E_i = \frac{4\pi}{V} \frac{\partial F''}{\partial D_i}, \quad \frac{\partial E_i}{\partial D_k} = \frac{4\pi}{V} \frac{\partial^2 F''}{\partial D_i \partial D_k}. \quad (13,13)$$

В анизотропной среде связь между \mathbf{D} и \mathbf{E} дается формулой (6,1), которую мы запишем в виде

$$E_i = \epsilon_{ik}^{-1} D_k,$$

где ϵ_{ik}^{-1} — тензор, обратный ϵ_{ik} .

Тогда (13,13) дает

$$\frac{V}{4\pi} \epsilon_{ik}^{-1} = \frac{\partial^2 F''}{\partial D_i \partial D_k} = \frac{\partial^2 F''}{\partial D_k \partial D_i} = \frac{V}{4\pi} \epsilon_{ki}^{-1}.$$

Таким образом, доказано, что ϵ_{ik} является симметричным тензором.

Для практических целей вместо свободной энергии удобно пользоваться термодинамическим потенциалом Φ . При этом вместо (13,8) получаем

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{P E_0 V}{2}. \quad (13,14)$$

Объем диэлектрика в поле равен

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = V_0 - \frac{E_0}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} (PV) \right\}_T.$$

Изменение объема диэлектрика при изотермическом включении внешнего поля носит название электрострикции. Как видно из последней формулы, знак и величина эффекта зависят от поляризуемости, а также сжимаемости тела.

Наряду с изменением объема происходит изменение энтропии диэлектрика при включении поля. Именно,

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = S_0 + \frac{E_0}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (PV) \right\}_p. \quad (13,15)$$

Изменение энтропии при изотермическом включении поля сопровождается выделением тепла $Q = T \Delta S$ (так называемый электрокалорический эффект при постоянном давлении). При адиабатическом включении поля происходит изменение температуры диэлектрика.

В виде примера найдем электрострикцию и электрокалорический эффект для шара в однородном поле.

Согласно (12,9) имеем

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{PE_0V}{2} = \Phi_0 - \frac{3}{8\pi} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} VE_0^2,$$

откуда

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = \\ &= V_0 - \frac{3}{8\pi} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} E_0^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \frac{9E_0^2V}{8\pi} \frac{1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial p} \right)_T. \end{aligned} \quad (13,16)$$

Аналогично

$$Q = T \Delta S = \frac{3TE_0^2}{8\pi} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{9TE_0^2V}{8\pi} \frac{1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_p. \quad (13,17)$$

Нетрудно показать, что если ϵ уменьшается с ростом температуры (как это имеет место для большинства веществ), $Q < 0$, т. е. при увеличении поляризации тепло выделяется.

Следующая естественно возникающая проблема — это вычисление электрической восприимчивости κ диэлектрика.

В отличие от предыдущих соотношений, имеющих весьма общий характер, и не требовавших знания конкретного вида функции состояний Z , для нахождения электрической восприимчивости необходимо получить функцию состояний тела.

Рассмотрим прежде всего электрическую восприимчивость идеальных газов.

Для того чтобы найти значение восприимчивости, отнесенной к одной молекуле, нужно найти соответствующую функцию состояний молекулы в электрическом поле. При этом нужно различать два случая:

- молекулы обладают собственным постоянным дипольным моментом,
- молекулы не обладают собственным дипольным моментом.

Дипольный момент определяется выражением

$$d = \sum e_i r_i,$$

где суммирование ведется по всем зарядам в молекуле. В атомах и молекулах, обладающих симметричной формой, положительные и отрицательные заряды расположены симметрично. Благодаря этому суммирование по положительным и отрицательным зарядам в результате дает нуль. Все атомы и такие симметричные молекулы, как H_2 , O_2 , CH_4 и т. п., не имеют собственного дипольного момента. Напротив, у сильно асимметричных молекул, например молекул, представляющих образование

двух разных ионов, как HCl , HBr и т. п., или имеющих асимметричную форму, как CH_3Cl , CH_3COOH , H_2O и т. п., дипольный момент отличен от нуля. Такие молекулы называются дипольными.

Рассмотрим прежде всего свойства газа с дипольными молекулами, имеющими собственный момент d_0 . Если $\epsilon^{(0)}$ — энергия молекулы в отсутствии поля, то при помещении ее в электрическое поле напряженностью E ее энергия будет равна

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} - d_0 E = \epsilon^{(0)} - d_0 |E| \cos \theta, \quad (13,18)$$

где θ — угол между направлением приложенного поля и осью молекулы

Из формулы (13,18) следует, что изменение энергии дипольной молекулы в электрическом поле сводится к появлению у нее потенциальной энергии, равной $(-d_0 |E| \cos \theta)$. Эта энергия в однородном электрическом поле не зависит от положения молекулы, а определяется исключительно ее ориентацией. Потенциальная энергия имеет минимальное значение у молекулы, ориентированной вдоль поля, и максимальное — у ориентированной в противоположном направлении. В отсутствие поля молекулы ориентированы совершенно беспорядочно, все их ориентации являются равновероятными. Электрическое поле оказывает ориентирующее влияние и стремится установить все молекулярные диполи вдоль поля, когда их потенциальная энергия минимальна. Ориентация молекул вдоль поля становится более вероятной, чем против поля. Как далеко идет эта упорядочивающая тенденция поля и в какой мере полю удастся ориентировать все диполи, определяется отношением энергии $d_0 E$, приобретаемой дипольными молекулами в электрическом поле, к их тепловой энергии kT . Если последняя велика, т. е. $kT \gg d_0 E$, то ориентирующее действие поля является сравнительно слабым. Напротив, при $kT \ll d_0 E$ все диполи вынуждены ориентироваться вдоль поля.

Значения дипольных моментов молекул некоторых газов приведены в табл. 1. По порядку величины они равны произведению заряда электрона на размеры молекул.

Таблица 1

Газ	HCl	HBr	H_2O	SO_2	CO_2	CO	CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl
Дипольный момент 10^{-18} эл.- ст. ед. \times см	1,03	0,79	1,84	1,61	0,00	0,12	0,95	1,59	1,89

С помощью данных табл. 1 можно оценить порядок величины $\frac{d_0 E}{kT}$. Благодаря малости дипольного момента d_0 оказывается, что эта величина весьма мала при всех температурах, при которых газы еще не конденсируются, и во всех практически достижимых полях. Для того чтобы $d_0 E$ было порядка kT , нужно, чтобы $|E|$ было порядка $\frac{kT}{d_0} \approx 10^4 T \frac{в}{см}$. При $T \approx 300^\circ \text{K}$ получаем $|E| \approx 3 \cdot 10^6 \text{ в/см}$, что явно нереально. Таким образом, ориентирующее действие поля является слабым. Тем не менее появление преимущественной ориентации у молекулярных диполей приводит к возникновению отличного от нуля среднего дипольного момента всего газа \mathcal{P} .

Вычислим средний дипольный момент газа по формуле (13,4). При этом, поскольку отношение $\frac{d_0 E}{kT}$ весьма мало, температуру практически всегда можно считать высокой и заменить суммирование интегрированием. Функция состояний газа дипольных молекул в электрическом поле имеет вид

$$Z = \frac{Z_0}{4\pi} \left(\int_0^\pi e^{\frac{d_0 |E| \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \right)^N. \quad (13,19)$$

Здесь N — число молекул в газе, а через Z_0 обозначена функция состояний газа в отсутствие поля. Интегрирование ведется по всем состояниям молекулы, которые определяются углами θ, φ .

Поскольку $\frac{d_0 |E|}{kT} \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned} \int_0^\pi e^{\frac{d_0 |E| \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta &\approx \\ &\approx \int_0^\pi \left\{ 1 + \frac{d_0 |E|}{kT} \cos \theta + \left(\frac{d_0 |E|}{kT} \right)^2 \frac{\cos^2 \theta}{2} \right\} \sin \theta d\theta = 2 + \frac{1}{3} \left(\frac{d_0 |E|}{kT} \right)^2, \end{aligned}$$

так что

$$Z = Z_0 (4\pi)^N \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{d_0 |E|}{kT} \right)^2 \right]^N.$$

Логарифмируя, имеем

$$\ln Z \approx \ln Z_0 + N \ln 4\pi + \frac{N}{6} \left(\frac{d_0 |E|}{kT} \right)^2. \quad (13,20)$$

Подставляя (13,20) в (13,4), находим

$$\mathcal{P} = \frac{N d_0^2 E}{3kT}. \quad (13,21)$$

Последняя формула имеет очень простой смысл. Если написать ее в виде произведения двух множителей

$$\mathcal{P} = \frac{d_0 |E|}{3kT} (d_0 N),$$

то ясно, что первый множитель характеризует степень ориентации молекулярных диполей, которая тем больше, чем сильнее приложенное поле $|E|$, и тем меньше, чем сильнее дезориентирующее действие теплового движения, характеризуемое значением kT . Вторым множителем означает полный дипольный момент молекул в газе. Результирующая поляризация газа была бы равна $d_0 N$, если бы все диполи были ориентированы вдоль приложенного поля.

При наличии теплового движения поляризация составляет только малую часть этой предельной поляризации. Малость ориентационного множителя $\frac{d_0 |E|}{kT}$ можно наглядно представить себе следующим образом. Большая часть дипольных молекул движется и, в частности, вращается в газе с энергией, значительно большей, чем потенциальная энергия в поле $d_0 E$. Поэтому приложенное поле не может приостановить их вращения. При вращении происходит усреднение дипольного момента по всем направлениям, и средний вклад вращающейся молекулы в полный дипольный момент газа оказывается равным нулю. Однако в газе имеется небольшой процент молекул, у которых кинетическая энергия вращательного движения меньше $d_0 E$. Такие молекулы не могут повернуться против поля, и в поле их вращательное движение заменяется крутильными колебаниями около направления поля. Только эти молекулы вносят долю в средний дипольный момент газа.

Из (13,21) можно найти электрическую восприимчивость дипольного газа, отнесенную к единице объема:

$$\kappa = \frac{|\mathcal{P}|}{|E|V} = \frac{Nd_0^2}{3VkT}. \quad (13,22)$$

Формула (13,22) носит название формулы Ланжевена, которым она впервые была получена.

Диэлектрическая восприимчивость газа связана с непосредственно измеряемой диэлектрической проницаемостью соотношением (4,14):

$$\epsilon = 1 + 4\pi\kappa.$$

Из измерений ϵ , как функции температуры, может быть найден дипольный момент молекул d_0 . Найденные таким образом значения d_0 приведены в таблице 1. Численные значения их мало, так что в газах ϵ всегда порядка единицы.

Дипольный момент является важной характеристикой молекул. Он, в частности, позволяет судить о структуре и геометрической форме молекул. Чем более асимметричной является молекула, тем больше ее дипольный момент. Это видно, в частности, на примере молекул CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl и CH_4 , восприимчивости которых изображены на рис. 87. Значение d_0^2 определяется из наклона соответствующей прямой.

Четыреххлористый углерод и метан являются симметричными молекулами, имеющими форму тетраэдра; их дипольный момент равен нулю. У хлорзамещенных метана, являющихся асимметричными молекулами, дипольный момент отличен от нуля. Он имеет наибольшее значение у асимметричной молекулы CH_3Cl .

Меньший интерес представляет поведение молекул, не обладающих собственным дипольным моментом. Под действием приложенного электрического поля происходит их поляризация. Электронные

оболочки атомов или молекул смещаются относительно ядер, и в них возникает индуцированный дипольный момент. Величина индуцированного дипольного момента пропорциональна напряженности приложенного поля, так что

$$d = \alpha E$$

и энергия

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} - \frac{\alpha |E|^2}{2}. \quad (13,23)$$

Поэтому

$$Z = Z_0 e^{\frac{N\alpha |E|^2}{2kT}}$$

и

$$P = N\alpha |E|. \quad (13,24)$$

Поляризация оказывается не зависящей от температуры. Иными словами, тепловое движение не влияет на поляризацию электронных оболочек атомов и молекул.

Изложенная здесь теория справедлива только для сильно разреженных газов. В более плотных газах и особенно жидкостях взаимодействие между молекулами играет весьма существенную роль в их электрических свойствах. В таких системах нельзя уже более рассматривать ориентирующее действие поля на отдельный диполь. Ориентация диполей будет определяться

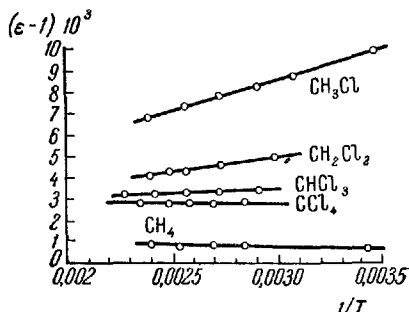


Рис. 87.

не только внешним, но и внутренним электрическим полем, созданным всеми дипольными молекулами.

Теория дипольных жидкостей оказывается весьма сложной, и мы не можем здесь ее изложить. Отметим только, что в этой области нет той ясности, которая имеется в случае разреженных газов.

Диэлектрическая поляризация подавляющего числа твердых диэлектриков обусловлена индуцированной поляризацией молекул диэлектрика. Ориентационной поляризации даже в кристаллах, построенных из дипольных молекул, не происходит, поскольку молекулы в кристалле сильно взаимодействуют с соседями и электрическое поле слишком слабо для того, чтобы преодолеть силы взаимодействия и поворачивать молекулы. Одним из немногих типичных исключений является твердый HCl . Измерения И. В. Курчатова показали, что молекулы HCl поворачиваются под действием электрического поля, и в кристалле происходит ориентация поляризации. Значения восприимчивости и диэлектрической проницаемости у твердых диэлектриков гораздо больше, чем у газов. Диэлектрическая проницаемость твердых диэлектриков имеет значение, равное нескольким единицам, а в ряде случаев достигает значений около 100.

Благодаря большой величине диэлектрической проницаемости в плотной среде необходимо учитывать, что на молекулу, находящуюся в среде, действует не внешнее поле E_0 , а эффективное внутреннее поле, слагающееся из внешнего поля и поля, возникающего в среде из-за поляризации ее молекул.

Диэлектрическая постоянная твердых диэлектриков сравнительно слабо изменяется с температурой. Это означает, что диэлектрические свойства твердых тел связаны с изменением распределения зарядов внутри молекул и не зависят от их теплового движения.