

возрастать с увеличением радиуса электронных оболочек, поскольку связь между ядром и электроном при этом уменьшается. Наиболее слабо связаны с ядром валентные электроны, поэтому они испытывают под действием поля наибольшее смещение.

Для многих диэлектриков (ионные кристаллы, аморфные вещества) важно знать электронную поляризуемость ионов. Поляризация ионов имеет приблизительно тот же характер, что и поляризация атомов. Наименьшей поляризуемостью обладают такие ионы, у которых электронная оболочка соответствует электронной оболочке инертного газа. Имеется прямая связь между поляризуемостью иона и потенциалом ионизации. Значение потенциала ионизации зависит от энергии связи электрона с ядром. Чем выше эта энергия, тем устойчивее электронная оболочка, т. е. тем выше потенциал ионизации и меньше поляризуемость.

9.3. ИОННАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В диэлектриках с ионным типом химической связи под действием электрического поля происходит смещение положительных ионов относительно отрицательных. Возникающая таким образом поляризация получила название *ионной упругой поляризации*. Время установления ионной поляризации составляет обычно 10^{-14} — 10^{-15} с. Это означает, что данная поляризация полностью успевает устанавливаться в переменных полях, включая сверхвысокочастотные (10^{10} — 10^{11} Гц). В то же время в инфракрасной области спектра наблюдается запаздывание в установлении ионной поляризации. В качестве простейшего примера рассмотрим поляризацию одной молекулы, состоящей из двух разноименных ионов, например, Na^+ и Cl^- . Будем считать, что заряд сконцентрирован в центре иона (рис. 9.3).

В гл. 2 было показано, что зависимость энергии взаимодействия от расстояния для ионных молекул может быть выражена формулой

$$U(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}. \quad (9.19)$$

Показатель степени в потенциале отталкивания Борна для различных веществ колеблется обычно от 7 до 11. Коэффициент b определим из условия минимума энергии

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0. \quad (9.20)$$

Отсюда:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{4 \pi \epsilon_0 n} \quad (9.21)$$

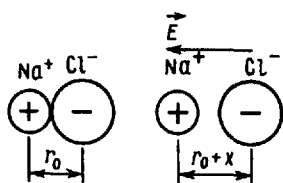


Рис. 9.3. Ионная поляризация молекулы типа NaCl

С учетом этого получаем для однократно заряженных ионов

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4 \pi \epsilon_0 n r^n} - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}. \quad (9.22)$$

В электрическом поле E происходит смещение ионов. Если поле невелико, то смещение x будет малым. Так же как и в случае электронной поляризации в системе возникает возвращающая упругая сила κx . Аналогично тому, как это было сделано ранее, запишем

$$e E = \kappa x; \quad (9.23)$$

$$e x = \alpha_i E. \quad (9.24)$$

Отсюда ионная поляризуемость

$$\alpha_i = \frac{e^2}{\kappa}.$$

Для отыскания «упругой» постоянной κ воспользуемся следующим очевидным соотношением

$$U(r_0+x) - U(r_0) = \int \kappa x dx = \frac{\kappa x^2}{2}. \quad (9.25)$$

Продифференцировав дважды левую и правую части (9.25) по x , получим

$$\kappa = \frac{\partial^2 U(r_0+x)}{\partial x^2}. \quad (9.26)$$

Для нахождения второй производной воспользуемся выражением (9.22), в которое вместо r подставим (r_0+x) . После дифференцирования будем иметь:

$$\kappa = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^3} (n-1). \quad (9.27)$$

При выводе формулы (9.27) было учтено, что $x \ll r_0$. Подставим найденное значение κ в выражение для ионной поляризуемости

$$\alpha_i = \frac{4 \pi \epsilon_0 r_0^3}{n-1}. \quad (9.28)$$

Если считать ионы «жесткими» сферами, то $r_0 = r_a + r_k$, где r_a и r_k — радиусы аниона и катиона. Таким образом,

$$\alpha_i = \frac{4 \pi \epsilon_0 (r_a + r_k)^3}{n-1} \quad (9.29)$$

Ионная поляризуемость молекулы определяется практически радиусами ионов, и, следовательно, по порядку величины она близка к электронной поляризуемости атомов и ионов.

9.4. ДИПОЛЬНАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Во многих диэлектриках имеются молекулы, которые обладают собственным электрическим моментом \vec{P}_0 , т. е. они представляют собой диполи даже в отсутствие внешнего электрического поля. В ряде случаев при изменении направления ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникают упругие возвращающие силы. Очевидно, что это наблюдается тогда, когда диполи более или менее жестко связаны, т. е. упругая дипольная поляризация имеет место в твердых диэлектриках — полярных кристаллах.

В газах и жидкостях, а также в некоторых кристаллических диэлектриках полярные молекулы разориентированы за счет теплового движения, так что результирующая поляризация равна нулю. Под действием внешнего поля устанавливается некоторая преимущественная ориентация диполей в направлении поля. Поскольку ориентация диполей в этом случае зависит от теплового движения, механизм поляризации получил название тепловой дипольной поляризации.

Простейшей полярной молекулой является молекула HCl. Эти несимметричные молекулы, находящиеся в газообразном или в жидком состоянии, могут принимать участие только в тепловой поляризации. В то же время при $T < 98$ К соляная кислота находится в кристаллическом состоянии и диполи образуют упорядоченную структуру. Вследствие этого упорядочения диполей в полярном кристалле существует внутреннее электрическое поле. Во внешнем электрическом поле имеет место упругое отклонение дипольных моментов от равновесной ориентации.

Рассмотрим простейшую модель, из которой можно рассчитать поляризуемость дипольной упругой поляризации. Пусть диполь с моментом \vec{P}_0 ориентирован внутренним электрическим полем $\vec{E}_{\text{вн}}$. Под действием внешнего поля \vec{E} , направленного под углом β к $\vec{E}_{\text{вн}}$, диполь поворачивается на небольшой угол γ (рис. 9.4). При отклонении диполя от положения равновесия возникает квазиупругая

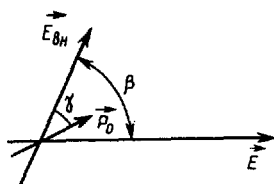


Рис. 9.4. Упругий поворот диполя \vec{P}_0 во внешнем поле \vec{E}