

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

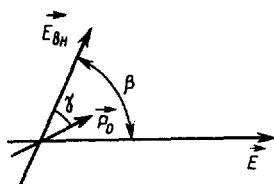


Рис. 9.4. Упругий поворот диполя \vec{P}_0 во внешнем поле \vec{E}

возвращающая сила \vec{F} . Предположим, что $E < E_{\text{вн}}$. Найдем поляризуемость, считая, что изменение электрического момента системы во внешнем поле пропорционально напряженности поля, т. е.

$$P = \alpha_d E.$$

За счет поворота диполя на угол γ изменяется проекция дипольного момента на направление поля \vec{E} . Это равносильно возникновению момента в направлении поля. Изменение проекции P легко вычислить из рис. 9.4:

$$P = P_0 \cos(\beta - \gamma) - P_0 \cos \beta. \quad (9.30)$$

Перепишем это выражение в виде

$$P = P_0 \left(\sin \beta \sin \gamma - 2 \cos \beta \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right). \quad (9.31)$$

Величиной $\sin^2 \frac{\gamma}{2}$ можно пренебречь по сравнению с $\sin \gamma$, поскольку в силу условия $E < E_{\text{вн}}$ угол γ мал. С учетом этого изменение дипольного момента равно

$$P = P_0 \sin \beta \sin \gamma. \quad (9.32)$$

В состоянии равновесия вращающий и возвращающий моменты равны, т. е.

$$P_0 E \sin(\beta - \gamma) = P_0 E_{\text{вн}} \sin \gamma. \quad (9.33)$$

Отсюда найдем $\sin \gamma$. Для этого упростим (9.33). При $E < E_{\text{вн}}$ $\sin(\beta - \gamma) \approx \sin \beta$. Таким образом,

$$\sin \gamma = \frac{E}{E_{\text{вн}}} \sin \beta \quad (9.34)$$

и

$$P = P_0 \frac{E}{E_{\text{вн}}} \sin^2 \beta. \quad (9.35)$$

В качестве характеристики связи обычно используют не напряженность внутреннего поля $E_{\text{вн}}$, а энергию диполя в поле $E_{\text{вн}}$

$$U_0 = -P_0 E_{\text{вн}} \cos \gamma \approx -P_0 E_{\text{вн}}. \quad (9.36)$$

Отсюда $E_{\text{вн}} = \frac{|U_0|}{P_0}$. Подставляя это значение $E_{\text{вн}}$ в (9.35),

получим

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \beta}{|U_0|} E. \quad (9.37)$$

Таким образом, поляризуемость дипольной упругой поляризации

$$\alpha_d = \frac{P_0^2}{|U_0|} \sin^2 \beta. \quad (9.38)$$

Видим, что α_d зависит от направления электрического поля. Она максимальна при $\beta = \frac{\pi}{2}$ и $\frac{3\pi}{2}$, т. е. когда $E \perp E_{вн}$, и равна нулю, когда $E \parallel E_{вн}$. Таким образом, вклад этого вида поляризации может обуславливать анизотропию диэлектрической проницаемости. Поляризуемость упруго связанных полярных молекул зависит также от величины момента каждой молекулы и энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

9.5. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Важным отличием тепловой поляризации от упругой является сильная зависимость поляризуемости от температуры. Из изложенного выше следует, что при тепловом характере поляризации индуцированный внешним полем дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля, но и интенсивностью теплового движения частиц, участвующих в поляризации. Такими частицами являются диполи, ионы и электроны. В соответствии с этим различают *дипольную тепловую, ионную тепловую и электронную тепловую поляризации*.

В отличие от упругой поляризации тепловая поляризация устанавливается достаточно медленно. Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику, находящемуся в состоянии термодинамического равновесия, приводит к определенной перестройке системы (диэлектрика). В результате этого через некоторое время, называемое *временем релаксации*, устанавливается новое поляризованное равновесное состояние. Если электрическое поле выключить, то за счет тепловых колебаний и перемещений частиц восстанавливается хаотическая ориентация диполей или хаотическое распределение электронов и ионов в «ловушках». Поляризованное состояние через некоторое время исчезает. Уменьшение поляризации со временем описывается выражением

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (9.39)$$

В (9.39) входит параметр τ — время, в течение которого поляризация уменьшается в e раз по сравнению с начальной величиной. Это и есть время релаксации. Оно характеризует не только скорость исчезновения поляризации после выключения поля, но и скорость возрастания P после включения поля.