

возрастает в ϵ раз. На основании сказанного понятно, что в случае, когда один из взаимодействующих проводников изолирован (заряд его постоянен), а у другого проводника поддерживается постоянным его потенциал, свойства диэлектрической среды никак не сказываются на силе взаимодействия этих проводников.

§ 22. Электронная теория диэлектриков

Атомы всех веществ состоят из положительно заряженных ядер и обращающихся вокруг них электронов.

Электрон, быстро движущийся по замкнутой орбите, в среднем по времени действует на какой-либо внешний заряд так, как если бы электрон находился в центре орбиты. Поэтому в отсутствие электрического поля центр среднего по времени расположения внутриатомных отрицательных зарядов совпадает с центром положительных зарядов, и атом в целом является «электрически недеятельной» системой. Но когда атом помещен в электрическое поле, то под действием поля положительное ядро атома смещается в одну сторону, а центр среднего по времени расположения внутриатомных электронов смещается в противоположную сторону, и атом в целом превращается в диполь, электрический момент которого пропорционален напряженности поля.

Подобно атомам, молекулы некоторых веществ являются «электрически недеятельными» (*неполярными*) системами; они приобретают дипольный момент только под действием поля и при устранении поля утрачивают дипольный момент (*мягкие диполи*, § 19). Для молекул других веществ (в особенности для молекул, построенных из ионов), как уже упоминалось в § 19, является характерным, что центр внутримолекулярных положительных зарядов у них не совпадает с центром отрицательных зарядов (*полярные молекулы*), вследствие чего такие молекулы и в отсутствие поля постоянно обладают некоторым дипольным моментом (*жесткие диполи*).

Обозначим напряженность электрического поля, действующего на внутримолекулярные заряды, через $E_{\text{внутр}}$; тогда момент мягкого диполя выразится формулой (1):

$$\mu_e = \alpha E_{\text{внутр}},$$

где α — коэффициент поляризации, имеющий различную величину для молекул разного рода. Если N есть число молекул в единице объема диэлектрика и если поляризация диэлектрика обусловливается наличием одних только мягких диполей, то очевидно, что электрический момент единицы объема диэлектрика, т. е. величина поляризованности I , выразится формулой

$$I = N\alpha \cdot E_{\text{внутр}}, \quad (9)$$

Приведенная формула внешне сходна с формулой, определяющей поляризованность диэлектрика через электрическую восприимчивость χ и напряженность поля внутри диэлектрика [формула (5)]:

$$I = \chi E.$$

Существенное различие этих двух формул заключается в том, что вторая из них составлена в предположении, что диэлектрик является непрерывной средой, тогда как формула (9) учитывает дискретное молекулярное строение диэлектрика. Очевидно, что напряженность поля в пространстве, часть которого занята молекулами диэлектрика, довольно резко меняется от точки к точке, так как на основное электрическое поле накладывается поле близлежащих молекулярных диполей. Ясно, что в формуле (9) под величиной $E_{\text{внутр}}$ следует подразумевать некоторое пространственно среднее значение напряженности внутреннего поля в дискретном диэлектрике. Подсчет показывает, что

$$E_{\text{внутр}} = E + \frac{4}{3} \pi I. \quad (10)$$

Это уравнение получается, если, следуя Лорентцу, мы представим себе, что вокруг рассматриваемой молекулы как центра описана микроскопическая сфера, за пределами которой находятся другие молекулы диэлектрика. Поляризация диэлектрика создает внутри такого сферического зазора дополнительное поле. Если бы зазор представлял собой продольную по полю узкую щель, то напряженность поля в нем была бы равна E (§ 6). В поперечном к полю узком зазоре напряженность поля равна $E + 4\pi I$. В малом сферическом зазоре поле имеет напряженность $E + \frac{4}{3} \pi I$. Слагаемое $\frac{4}{3} \pi I$ представляет собой поле, создаваемое зарядами поляризации, распределенными по сферической поверхности. (Для случая диэлектрического шара, помещенного в однородное поле в вакууме, как было указано в предыдущем параграфе, величина $\frac{4}{3} \pi I$ определяет «обратное поле» в объеме диэлектрического шара; нетрудно сообразить, что в вакуумной сферической полости такое же поле направлено противоположно, т. е. в ту же сторону, как и основное поле.)

Если сопоставить уравнения электронной теории диэлектриков (9) и (10) с формулой (8):

$$D = E + 4\pi I,$$

то получается замечательное соотношение

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_{\text{Ав}} \alpha = P, \quad (11)$$

где M — молекулярный вес и ρ — плотность вещества.

Действительно, из уравнений (9) и (10) следует, что

$$I = N\alpha \left(E + \frac{4}{3} \pi I \right).$$

С другой стороны, по формуле (8)

$$I = \frac{D - E}{4\pi},$$

поэтому

$$\frac{D - E}{4\pi} = N\alpha \left(E + \frac{D - E}{3} \right),$$

или

$$\frac{D - E}{D + 2E} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.$$

Разделив числитель и знаменатель левой части этого уравнения на E и заменив $\frac{D}{E}$ через диэлектрическую постоянную ϵ , приходим к уравнению

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.$$

Так как число молекул в единице объема во столько же раз меньше числа Авогадро, во сколько раз масса единицы объема меньше массы моля, то $N = N_{\text{Ав}} \cdot \frac{\rho}{M}$. Заменив в предыдущем уравнении N через $N_{\text{Ав}} \cdot \frac{\rho}{M}$, получаем уравнение (11).

Соотношение (11) носит название у р а в н е н и я К л а у з и у с а — М о с о т т и. (Любопытно, что указанными авторами уравнение (11) было выведено на основе гипотезы, что диэлектрик состоит из мельчайших проводящих, но не соприкасающихся друг с другом шариков, дипольно электризующихся в поле по влиянию.)

Величину P называют *мольной поляризацией*. Эта величина, имеющая порядок произведения коэффициента поляризации на число Авогадро, не должна зависеть от температуры. У некоторых веществ, например кислорода, азота, углекислоты, предельных углеводов, мольная поляризация $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$ действительно не зависит от температуры.

Вычисления, основанные на современной теории строения атома, показали, что *коэффициент поляризации α равен кубу радиуса атома*. Следовательно, величина $\frac{4\pi}{3} \alpha$ представляет собой объем атома, а величина $\frac{4\pi}{3} \alpha N_{\text{Ав}}$, т. е. мольная поляризация P , представляет собой собственный объем всех атомов вещества в 1 грамм-атоме. Этот вывод справедлив и для некоторых химически сложных ве-

шеств, молекулы которых не обладают жестким моментом (неполярные вещества). В этом случае величина P примерно равна собственному объему всех молекул в одном моле вещества. Ван-дер-вальсовская объемная поправка b (т. I, § 110) теоретически должна в четыре раза превышать собственный объем молекул. Следовательно, мольная поляризация P для неполярных веществ связана с ван-дер-вальсовской константой b простым соотношением

$$P = \frac{b}{4}.$$

У всех полярных веществ мольная поляризация значительно превышает величину $\frac{b}{4}$ и с повышением температуры не остается постоянной, но убывает.

Теория жесткодипольных (полярных) диэлектриков была разработана Дебаем по аналогии с ранее созданной Ланжевром (1905 г.) теорией намагничивания парамагнитных веществ.

В отсутствие поля вследствие молекулярно-теплового движения диполи ориентированы беспорядочно, и в среднем по общему числу молекул проекция дипольного момента $\bar{\mu}_e$ на какое-либо направление равна нулю. Под действием поля молекулярные диполи ориентируются в определенном направлении (по полю), но молекулярно-тепловое движение в той или иной мере расстраивает эту ориентацию. При данной температуре, чем больше напряженность поля, тем большее число молекулярных диполей будет ориентировано по полю. О степени ориентации можно судить по величине *средней проекции дипольного момента $\bar{\mu}_e$ на направление поля* (рассчитанной на одну молекулу). Когда все молекулы ориентированы по полю, то $\bar{\mu}_e = \mu_e$, где μ_e — жесткий момент молекулярного диполя; когда ориентация отсутствует, то $\bar{\mu}_e = 0$. Параллельно с возрастанием степени ориентации отношение $\frac{\bar{\mu}_e}{\mu_e}$ возрастает от нуля до единицы. При температуре T и напряженности поля $E_{\text{внутр}}$ указанное отношение, как показывают вычисления, определяется так называемой *функцией Ланжевена*:

$$\frac{\bar{\mu}_e}{\mu_e} = \text{cth } x - \frac{1}{x}, \quad (12)$$

где

$$\text{cth } x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}, \quad x = \frac{\mu_e E_{\text{внутр}}}{kT}$$

(k — больцманова постоянная).

При малых x , т. е. при малой напряженности поля или при достаточно высокой температуре, функция Ланжевена приобретает

значение $\frac{x}{3}$, так что в этом случае

$$\bar{\mu}_e = \frac{\mu_e x}{3} = \frac{\mu_e^2 E_{\text{внутр}}}{3kT}. \quad (13)$$

Эффект, вызванный ориентацией диполей, складывается с индуцированной поляризацией, вследствие чего уравнение (9) заменяется уравнением

$$I = N \left(\alpha + \frac{\mu_e^2}{3kT} \right) E_{\text{внутр}}. \quad (14)$$

В итоге вместо уравнения Клаузиуса — Мосотти получается нижеследующее уравнение Дебая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = P = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu_e^2}{3kT} \right). \quad (15)$$

Таким образом, по Дебаю, величина $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ при повышении температуры должна уменьшаться, что в действительности и имеет место для большинства веществ.

По уравнению Дебая, молярная поляризация $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ должна изменяться линейно относительно величины $\frac{1}{T}$. Прямые, показанные на

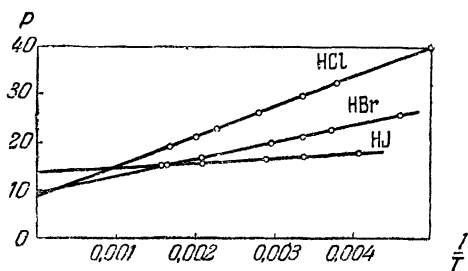


Рис. 55. Зависимость молярной поляризации от $\frac{1}{T}$. Прямые соответствуют уравнению Дебая, точки — экспериментальным данным.

рис. 55, построенные по экспериментальным данным. Мы видим, что уравнение Дебая охватывает экспериментальные данные с большой точностью. По величине тангенса угла наклона «прямых Дебая» можно вычислить дипольные моменты молекул, так как согласно уравнению (15) тангенс угла наклона «прямой Дебая» пропорционален квадрату дипольного момента молекулы. Этим способом обычно и опре-

деляют дипольные моменты полярных молекул. Отрезки, отсекаемые «прямыми Дебая» на оси ординат, пропорциональны по уравнению (15) поляризуемости молекул α . Таким образом, измерение зависимости диэлектрической постоянной вещества от температуры позволяет вычислить и поляризуемость молекул, и их дипольный момент.

В т. I, на стр. 517, указаны дипольные моменты ряда веществ.

Большая диэлектрическая постоянная всегда свидетельствует о преобладающем влиянии ориентационного эффекта. Например, вода ($\epsilon=81$) является типичным полярным веществом с моментом

$$\mu_e = 1,85 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед. заряда} \cdot \text{см.}$$

В последние годы множество исследований было посвящено выяснению связи между химическим строением молекулы и величиной ее электрического момента. Для молекулярной физики и для многих отделов физической химии эти исследования имеют главенствующее значение, так как позволяют по химической формуле вещества предугадать поведение этого вещества в различных химико-технологических процессах.

Симметрично построенные молекулы обычно неполярны, т.е. не обладают жестким дипольным моментом. Так, близки к нулю дипольные моменты двухатомных газов H_2 , N_2 , молекул тетраэдрической симметрии CH_4 , CCl_4 ; неполярны также соединения парафинового ряда.

Ярко выраженными полярными веществами являются спирты и эфиры, имеющие дипольные моменты, в большинстве случаев близкие к вышеуказанному значению дипольного момента воды. Органические кислоты имеют дипольные моменты, близкие к величине $1,4 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. заряда \cdot см. Кетоны имеют дипольный момент $2,7 \cdot 10^{-18}$.

В сложных органических молекулах некоторым сочетаниям атомов («химическим связям») часто соответствуют вполне определенные дипольные моменты. Так, например, радикал $\text{C}=\text{O}$ обладает дипольным моментом $0,7 \cdot 10^{-18}$, а радикал $\text{C}=\text{O}$ обладает моментом $2,3 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. заряда \cdot см.

Поляризуемость атомов, как правило, приблизительно пропорциональна объему атома.

Элемент	F	Cl	Br	J	С	O
Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24} \text{ см}^3$	0,4	2,4	3,6	5,8	0,96	0,64

§ 23. Пьезоэлектрические и пироэлектрические явления

Поляризация кристаллического диэлектрика может происходить не только под действием электрического поля, но в случае некоторых кристаллов (из числа не имеющих центра симметрии) поляризация может быть вызвана механическим, а также и термическим воздействием. Электрическую поляризацию кристалла, вызванную его растяжением или сжатием, называют *пьезоэлектрическим эффектом* ¹⁾, а поляризацию, происходящую при изменении температуры, называют *пироэлектрическим эффектом* ²⁾.

¹⁾ От греч. *piezō* — да в лю.

²⁾ От греч. *pyrō* — огонь.