

действующая в положительном направлении оси X , равна

$$[\mathcal{P}(x) - \mathcal{P}(x + dx)] dy dz = -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} dx dy dz.$$

Аналогично находятся выражения для сил, действующих вдоль двух других координатных осей. Объединяя их и разделив на объем параллелепипеда $dx dy dz$, получим полную силу гидростатического давления, отнесенную к единице объема диэлектрика:

$$f_1 = -\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} i + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial y} j + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial z} k\right) = -\text{grad } \mathcal{P}.$$

К ней надо добавить силу всестороннего изотропного натяжения в электрическом поле:

$$f_2 = \text{grad} \left(\frac{\tau}{8\pi} \frac{d\varepsilon}{dt} E^2 \right),$$

которая вычисляется так же. Остается найти силу f_3 , вызываемую натяжением $\varepsilon E^2 / (8\pi)$ вдоль поля и равным ему давлением поперек поля. При вычислении этой силы координатную ось X удобно направить вдоль вектора \vec{E} . Тогда

$$f_3 = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon E^2) i - \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon E^2) j - \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon E^2) k \right],$$

или

$$f_3 = -\frac{1}{8\pi} \text{grad} (\varepsilon E^2) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon E^2) i.$$

Преобразуем это выражение. Прежде всего пишем

$$\text{grad} (\varepsilon E^2) = E^2 \text{grad } \varepsilon + 2\varepsilon E \text{grad } E.$$

Так как вектор E содержит только x -составляющую, то

$$\varepsilon E \text{grad } E = D \text{grad } E_x = D \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} i + \frac{\partial E_x}{\partial y} j + \frac{\partial E_x}{\partial z} k \right).$$

Но

$$\frac{\partial E_x}{\partial y} = -\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = \frac{\partial E_y}{\partial x} = 0.$$

Аналогично, $\partial E_x / \partial z = 0$. Таким образом,

$$\varepsilon E \text{grad } E = D \frac{\partial E}{\partial x} i.$$

Далее,

$$-D \frac{\partial E}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon E^2) i = E \frac{\partial D}{\partial x} = E \text{div } D = 4\pi \rho E.$$

В результате сложения f_1 , f_2 и f_3 получается выражение (34.5).

§ 35. Электронная теория поляризации неполярных диэлектриков

1. В § 12 был качественно рассмотрен электронный механизм возникновения поляризации в диэлектриках. Поляризация диэлектриков во всех случаях возникает в результате смещений электронов и атомных ядер, которые они испытывают при внесении диэлектрика в электрическое поле. Остановимся теперь на количественной стороне теории.

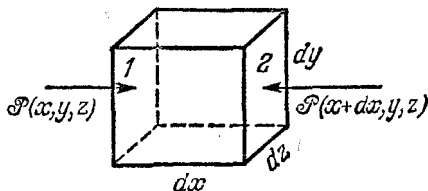


Рис. 93.

Начнем с *неполярных диэлектриков*. Так называются диэлектрики, молекулы которых в отсутствие внешнего электрического поля не имеют дипольных моментов. неполярными являются все атомы. Согласно полуклассической теории Бора простейший из всех атомов — атом водорода — состоит из ядра и электрона, вращающегося вокруг него по круговой или эллиптической орбите. Электрон смещен относительно ядра, а потому в любой момент времени такая модель атома обладает *дипольным моментом*. Однако из-за быстрого вращения электрона ориентация этого дипольного момента очень быстро меняется, так что в среднем дипольный момент атома равен нулю. В квантовой механике такое усреднение по положениям электрона на боровской орбите становится ненужным. Принцип неопределенности Гайзенберга делает невозможным сохранение представления о движении электрона в атоме по классическим орбитам (см. т. I, § 5). Классическая картина движения заменяется вероятностным описанием его. Можно говорить лишь о *вероятности* нахождения электрона в том или ином месте пространства. Электрон в атоме ведет себя подобно электронному облаку с непрерывным распределением электричества в нем. В стационарных состояниях распределение заряда в таком облаке с течением времени не меняется. Если атом находится в *нормальном состоянии*, т. е. не возбужден, то распределение заряда в облаке сферически симметрично относительно ядра. Поэтому дипольный момент атома точно равен нулю. Это справедливо не только для атома водорода, но и для любого атома или атомного иона в невозбужденном состоянии. Если же атом *возбужден*, то сферическая симметрия распределения заряда в облаке нарушается. Однако ядро по-прежнему остается центром симметрии атома, а в этом случае дипольный момент также должен равняться нулю. неполярными будут и симметричные молекулы, построенные из нейтральных атомов. Такова, например, молекула водорода H_2 .

2. Допустим теперь, что неполярная молекула внесена во внешнее однородное электрическое поле E . Отрицательные заряды молекулы немного сместятся относительно положительных. В результате у молекулы появится *электрический дипольный момент* p , величина которого зависит от напряженности внешнего поля E . Для определения вида этой зависимости надо принять во внимание, что при поляризации диэлектриков мы имеем дело с внешними электрическими полями, напряженность которых *очень мала* по сравнению с напряженностью внутренних полей, действующих в атомах и молекулах. Например, в нормальном состоянии среднее расстояние электрона от ядра в атоме водорода составляет $r = r_B = = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см (боровский радиус). Электрическое поле, создаваемое ядром на таком расстоянии, будет

$$\frac{e}{r^2} \approx 1,7 \cdot 10^7 \text{ СГСЭ-ед.} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ В/см.}$$

Чтобы составить представление о таком поле, заметим, что для получения электрической искры между двумя металлическими шариками с радиусами 2,5 см каждый, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, в сухом воздухе требуется разность потенциалов $\sim 30\,000$ В, т. е. напряженность поля $E \sim 3 \cdot 10^4$ В/см. Это поле в сто тысяч раз слабее внутреннего поля в атоме водорода. Понятно, что при таких условиях смещения зарядов внутри молекулы при поляризации ничтожны, и можно считать, что индуцированный дипольный момент \mathbf{p} зависит от напряженности поля \mathbf{E} линейно. Если молекула сферически симметрична, то можно написать

$$\mathbf{p} = \beta \mathbf{E}. \tag{35.1}$$

Величина β постоянна для данной молекулы и зависит от ее строения. Она называется *поляризуемостью молекулы*.

3. Величину β можно оценить, рассматривая молекулу как проводящий шарик радиуса a . В § 16, а также в § 23 было показано, что во внешнем электрическом поле \mathbf{E} такой шарик приобретает дипольный момент $\mathbf{p} = a^3 \mathbf{E}$. Поэтому для рассматриваемой модели

$$\beta = a^3. \tag{35.2}$$

В квантовой механике классическим аналогом молекулы является *электронное облако*, в центре которого находится положительный точечный заряд. Поляризация такого облака во внешнем однородном поле аналогична поляризации проводящего шарика. Однако облако не имеет резкой границы, и надо решить, что следует понимать под a . Это можно сделать, пользуясь вычислительными методами квантовой механики. Для атома водорода в невозбужденном состоянии квантовая механика приводит к результату

$$\beta = \frac{9}{2} r_B^3, \tag{35.3}$$

где r_B — боровский радиус, численное значение которого было приведено выше. Таким образом, для атома водорода теория дает $\beta = 0,67 \cdot 10^{-24}$ см³.

4. Если молекула не обладает сферической симметрией, то направления векторов \mathbf{E} и \mathbf{p} , вообще говоря, не совпадают. Однако линейная связь между компонентами этих векторов сохраняется. Вместо соотношения (35.1) теперь следует писать

$$p_i = \sum_j \beta_{ij} E_j \quad (i, j = x, y, z). \tag{35.4}$$

Девять величин β_{ij} образуют так называемый *тензор поляризуемости молекулы*. Он зависит от строения молекулы и от ее ориентации относительно координатных осей.

Тензор поляризуемости молекулы *симметричен*, т. е. $\beta_{ij} = \beta_{ji}$. Это утверждение является следствием закона сохранения энергии. При изменении электрического поля на $d\mathbf{E}$ заряды внутри молекулы претерпевают смещения $d\mathbf{r}_\alpha$ и над

молекулой совершается работа

$$\delta A = \sum_a e_a E dr_a = E dp.$$

Эта работа идет на приращение потенциальной энергии деформации молекулы:

$$dU_d = E dp. \quad (35.5)$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, заметим, что величина U_d не может зависеть от способа приведения молекулы в конечное состояние. Будем наращивать поле E так, чтобы его направление сохранялось неизменным. Пусть E и p означают теперь напряженность электрического поля и дипольный момент молекулы в конечном состоянии. Если поле увеличить в λ раз, то, ввиду линейности соотношения между E и p , во столько же раз увеличится вектор p , причём направление его останется неизменным. Таким образом, промежуточное состояние молекулы может быть охарактеризовано векторами $E' = \lambda E$, $p' = \lambda p$, а величина dU_d представлена выражением $dU_d = E p \lambda d\lambda$. Интегрируя это выражение в пределах от $\lambda = 0$ (начальное состояние) до $\lambda = 1$ (конечное состояние), получим

$$U_d = 1/2 p E. \quad (35.6)$$

Возьмем отсюда дифференциал dU_d и приравняем его выражению (35.5). Тогда найдем

$$p dE = E dp. \quad (35.7)$$

Записанное в координатах, последнее соотношение имеет вид

$$\sum \sum \beta_{ij} E_j dE_i = \sum \sum E_i \beta_{ij} dE_j,$$

или после перестановки индексов суммирования

$$\sum \sum \beta_{ij} E_j dE_i = \sum \beta_{ji} E_j dE_i.$$

Ввиду произвольности dE_i отсюда следует $\beta_{ij} = \beta_{ji}$.

5. От рассмотрения отдельных молекул обратимся к исследованию *макроскопических тел*, построенных из множества молекул. Для простоты будем предполагать, что молекулы *сферически симметричны*. Пусть E — среднее макроскопическое электрическое поле, как оно было определено в § 10. Примем, что это поле совпадает с полем E' , действующим на каждую молекулу диэлектрика. Равенство этих полей может быть только приближенным. Поле, действующее на молекулу, создается внешними зарядами и всеми молекулами, за исключением рассматриваемой. Если соседние молекулы расположены близко одна к другой, то действующее поле E' неоднородно, т. е. заметно меняется на протяжении молекулы. В этом случае наше предположение $E' = E$ не оправдывается. С таким положением мы сталкиваемся в жидкостях и твердых телах. К этому случаю наши результаты не относятся. Равенство полей E' и E может выполняться *в газах*, где средние расстояния между соседними молекулами велики по сравнению с размерами последних. Этот случай мы и имеем в виду. При выполнении условия $E' = E$ индуцированный дипольный момент молекулы определяется выражением (35.1), а вектор поляризации среды $P = np$ —

выражением

$$P = \alpha E, \quad (35.8)$$

где α — поляризуемость единицы объема диэлектрика:

$$\alpha = n\beta \quad (35.9)$$

(n — число молекул в единице объема). Для диэлектрической проницаемости получаем по формуле (15.3)

$$\epsilon = 1 + 4\pi n\beta. \quad (35.10)$$

Как указывалось выше, поляризуемость молекулы β является *молекулярной константой*, зависящей только от внутреннего строения молекулы. Поэтому величина $\epsilon - 1$ должна быть пропорциональна плотности газа:

$$\frac{\epsilon - 1}{\tau} = \text{const.} \quad (35.11)$$

По той же причине диэлектрическая проницаемость газов, состоящих из неполярных молекул, *не зависит от температуры*. Действительно, молекула является *квантовой системой*, внутренняя энергия которой может принимать лишь *дискретные значения*. При обычных температурах молекулы находятся в невозбужденных состояниях, т. е. на самых низших энергетических уровнях. Энергии теплового движения бывает недостаточно, чтобы перевести молекулы в возбужденные состояния. Поэтому с повышением температуры внутреннее строение молекулы, а с ним и диэлектрическая проницаемость газа (при постоянной плотности) остаются *неизменными*. Лишь при высоких температурах заметная доля молекул переходит в *возбужденные состояния*, или *диссоциирует*. Тогда появляется и зависимость величины ϵ от температуры.

Из независимости ϵ от температуры следует, что в газах с неполярными молекулами внутренняя энергия U совпадает со свободной энергией, т. е. дается выражением (29.4). Это непосредственно видно из формулы (31.14). Влияние диэлектрика на внутреннюю энергию имеет в этом случае простое физическое объяснение. Плотность внутренней энергии U складывается из двух частей: 1) из плотности энергии поля в вакууме $E^2/(8\pi)$ и 2) из плотности энергии деформации молекул $1/2 n p E = 1/2 P E$. Действительно, сумма этих двух частей равна $E^2/(8\pi) + (PE)/2 = (ED)/(8\pi)$, что совпадает с (29.7).

6. Распространение изложенной теории на случай *плотных сред* (жидкостей и твердых тел) встречает большие трудности. Простейший способ, каким это может быть сделано, состоит в следующем. Пренебрежем размерами молекул и будем считать их «точечными», т. е. такими, линейные размеры которых очень малы по сравнению со средними расстояниями между ними. Тогда можно

будет пренебречь и изменениями действующего поля в пределах молекулы, т. е. считать, что поле E' относится к *центру молекулы*, на которую оно действует. Для нахождения дипольного момента молекулы надо в формуле (35.1) поле E заменить на E' , т. е. написать

$$p = \beta E'. \quad (35.12)$$

Задача сводится к вычислению действующего поля E' . Для этого возьмем в диэлектрике произвольную молекулу A и опишем вокруг нее вспомогательную физически бесконечно малую сферу S с центром O , совпадающим с центром этой молекулы. Интересующее нас поле E' в точке O возбуждается всеми источниками, за исключением зарядов самой молекулы A . Электрическое поле $E_{\text{внеш}}$ внутри сферы S , создаваемое зарядами, расположенными вне ее, можно вычислить, предполагая, что эти заряды распределены в пространстве непрерывно. А так как сфера S физически бесконечно мала, то поляризацию диэлектрика в ее окрестности можно считать однородной. Поэтому можно воспользоваться формулой (16.1) и написать

$$E_{\text{внеш}} = E + \frac{4\pi}{3} P.$$

В частности, такое поле будут создавать внешние источники в центре O сферы S . Чтобы получить действующее поле, к вектору $E_{\text{внеш}}$ надо добавить поле E_1 , которое создается в точке O всеми зарядами, находящимися внутри сферы S (за исключением зарядов молекулы A). При выполнении определенных условий можно утверждать, что $E_1 = 0$. Это будет для кубических кристаллов, построенных из электрически нейтральных и изотропных точечных молекул. Такие молекулы возбуждают электрические поля, как точечные диполи с индуцированными дипольными моментами p , ориентированными вдоль среднего поля E . Если r — радиус-вектор, проведенный из центра O к одному из диполей, то поле E_1 в точке O представится суммой

$$E_1 = \sum \left(\frac{3(pr)r}{r^5} - \frac{p}{r^3} \right),$$

где суммирование ведется по всем диполям сферы S , за исключением диполя, находящегося в ее центре. Поскольку сфера S физически бесконечно мала, индуцированные дипольные моменты p всех молекул внутри нее одинаковы, и их можно вынести из под знака суммы. Имея это в виду и воспользовавшись соотношением $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, для x -составляющей вектора E_1 получим

$$E_{1x} = p_x \sum \frac{2x^2 - y^2 - z^2}{r^5} + 3p_y \sum \frac{xy}{r^5} + 3p_z \sum \frac{xz}{r^5}.$$

Последние две суммы обращаются в нуль в силу кубической

симметрии кристаллической решетки. В силу той же симметрии

$$\sum \frac{x^2}{r^3} = \sum \frac{y^2}{r^3} = \sum \frac{z^2}{r^3},$$

так что $E_{1x} = 0$. То же справедливо для y - и z -составляющих вектора E_1 , а потому $E_1 = 0$. Таким образом, все действующее поле сводится к $E_{\text{внеш}}$, т. е.

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P. \quad (35.13)$$

Эта формула была получена голландским физиком Г. А. Лорентцем. Ее можно применять не только для кристаллов кубической системы, но и для плотных газов, построенных из точечных неполярных молекул, если под E' понимать действующее поле, усредненное по времени. Действительно, молекулы газа распределены в пространстве хаотически, причем положение каждой из них практически не зависит от положения других. Поэтому рассуждения, с помощью которых мы убедились в равенстве нулю вектора E_1 , сохраняют силу и в этом случае (после усреднения вектора E_1 по времени). Однако формула (35.13) неприменима для диэлектриков, построенных из полярных молекул. В таких диэлектриках дипольные молекулы испытывают сильное ориентирующее действие со стороны соседних дипольных молекул. Конечно, в отсутствие внешнего электрического поля все направления осей дипольных молекул в пространстве равновероятны. Однако между направлениями дипольных моментов соседних молекул существует определенная корреляция, мало изменяющаяся и при наложении внешнего электрического поля. Это обстоятельство и является причиной неприменимости формулы (35.13) к диэлектрикам с полярными молекулами.

7. Применим теперь формулу (35.13) для расчета поляризации диэлектрика $P = np = n\beta E'$. Получаем

$$P = n\beta \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right),$$

откуда

$$P = \frac{n\beta}{1 - \frac{4}{3}\pi n\beta} E.$$

Далее,

$$D = E + 4\pi P = \frac{1 + \frac{8}{3}\pi n\beta}{1 - \frac{4}{3}\pi n\beta} E.$$

Следовательно,

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8}{3}\pi n\beta}{1 - \frac{4}{3}\pi n\beta}. \quad (35.14)$$

Разрешая это уравнение относительно $\frac{4}{3}\pi n\beta$, получим

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\beta. \quad (35.15)$$

Так как величина $n\beta$ пропорциональна плотности диэлектрика τ , то при изменении плотности должно соблюдаться соотношение

$$\frac{1}{\tau} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \text{const.} \quad (35.16)$$

Это соотношение называется *формулой Мосотти — Клаузиуса*. Приведенный вывод ее принадлежит Г. А. Лорентцу. Для диэлектриков, подчиняющихся формуле Мосотти — Клаузиуса, диэлектрическая проницаемость ϵ зависит только от плотности, но не зависит от температуры. Следовательно, для таких диэлектриков свободная энергия (точнее, ее электрическая часть) совпадает с внутренней. При малых ϵ , близких к единице, формула (35.16) переходит в (35.11).

Формула Мосотти — Клаузиуса находится в удовлетворительном согласии с опытом для жидких и газообразных диэлектриков с неполярными молекулами, хотя в случае жидкостей и не выполняется условие точечности молекул, использованное при выводе соотношения (35.16). Так, для газообразного сероуглерода CS_2 при температуре 0°C и нормальном атмосферном давлении измеренное значение ϵ равно 1,0029. Пользуясь им, по формуле (35.10) находим $4\pi n\beta = 0,0029$. Плотность жидкого сероуглерода в 381 раз больше плотности газообразного. Если верно предположение, что поляризуемость молекулы β не меняется при переходе из газообразного состояния в жидкое, то для жидкого сероуглерода величина $4\pi n\beta$ должна быть также в 381 раз, т. е. должна составлять 1,11. Этому значению по формуле (35.14) соответствует $\epsilon = 2,76$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной $\epsilon = 2,64$.

Для диэлектриков с полярными молекулами (вода, спирты, эфиры и пр.) формула Мосотти — Клаузиуса не подтверждается опытом. Например, если бы для воды провести такие же вычисления, какие выше были проведены для сероуглерода, то получилось бы $4\pi n\beta = 13,2$. Подставив это значение в формулу (35.14), мы пришли бы к отрицательному значению ϵ . Между тем для воды опыт дает $\epsilon = 81$.

§ 36. Электронная теория поляризации полярных газообразных диэлектриков

1. При изложении теории поляризуемости диэлектриков, состоящих из полярных молекул, мы ограничимся *случаем газов*. Тогда действующее поле E' можно отождествить со средним максвелловским полем E . Для типичных полярных молекул (H_2O , HCl , HBr , HI , CO , спирты, эфиры и пр.) дипольные моменты p_0 порядка 10^{-18} СГСЭ-ед. По сравнению с ними индуцированные дипольные моменты на несколько порядков меньше. Действительно, пользуясь оценочной формулой (35.2), получаем $\beta \sim 10^{-24}$ см³. В довольно