

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

сильном электрическом поле $E \sim 100$ СГСЭ-ед. ($30\,000$ В/см) молекула приобретает дипольный момент всего $\sim 10^{-22}$ СГСЭ-ед. Поэтому индуцированным моментом по сравнению с p_0 можно в первом приближении полностью пренебречь. В этом приближении поляризация диэлектрика обусловлена *только поворотами* осей дипольных молекул в электрическом поле. Введем функцию распределения $f(\mathbf{b})$ для описания распределения осей диполей по направлениям в пространстве. По определению величина $dn = nf(\mathbf{b}) d\Omega$ дает среднее число диполей в единице объема, оси которых лежат в пределах телесного угла $d\Omega$. Единичный вектор \mathbf{b} указывает направление оси элементарного телесного угла $d\Omega$. В отсутствие электрического поля все направления дипольных осей равновероятны, т. е. функция $f(\mathbf{b})$ постоянна. При наличии электрического поля функция $f(\mathbf{b})$ определяется формулой Больцмана

$$f = Ce^{-u/(kT)}, \quad (36.1)$$

где C — постоянная, а $u = -(\mathbf{p}_0 \mathbf{E})$ — потенциальная энергия диполя \mathbf{p}_0 во внешнем поле \mathbf{E} . Поля обычно бывают «слабыми», т. е. удовлетворяют условию

$$\frac{p_0 E}{kT} \ll 1. \quad (36.2)$$

В этих случаях функцию (36.1) можно разложить в степенной ряд и оборвать разложение на первых двух членах. Предполагая, что поле \mathbf{E} направлено параллельно оси Z , получим

$$f(\mathbf{b}) = C \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \right) = C \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} b_z \right).$$

Постоянная C определяется условием нормировки

$$\int f(\mathbf{b}) d\Omega = 1, \quad (36.3)$$

в котором предполагается, что интегрирование производится по всем направлениям в пространстве. В разбираемом нами случае это условие принимает вид

$$C \int d\Omega + C \frac{p_0 E}{kT} \int b_z d\Omega = 1.$$

Первый интеграл равен 4π , а второй обращается в нуль, поскольку проекция b_z одинаково часто принимает положительные и равные им по модулю отрицательные значения. Следовательно, $C = 1/(4\pi)$, а потому

$$f(\mathbf{b}) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} b_z \right). \quad (36.4)$$

2. Вектор поляризации среды, очевидно, будет направлен вдоль E , т. е. параллельно оси Z . Его величина равна

$$P = n \int \rho_{0z} f(\mathbf{b}) d\Omega = n p_0 \int b_z f(\mathbf{b}) d\Omega = \frac{n p_0}{4\pi} \int b_z d\Omega + \frac{n p_0^3 E}{4\pi kT} \int b_z^2 d\Omega.$$

Первый интеграл в правой части, как мы видели, равен нулю. Для вычисления последнего интеграла используем соотношение $b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 = 1$, интегрирование которого дает

$$\int b_x^2 d\Omega + \int b_y^2 d\Omega + \int b_z^2 d\Omega = 4\pi.$$

Все три интеграла здесь равны между собой ввиду симметрии, а потому для каждого из них получаем $4\pi/3$. Таким образом,

$$P = \frac{n p_0^3}{3kT} E, \quad (36.5)$$

$$\alpha = \frac{n p_0^3}{3kT}, \quad (36.6)$$

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi n p_0^3}{3kT}. \quad (36.7)$$

Отметим, что полученные результаты полностью, включая и численный множитель $1/3$, остаются справедливыми и в квантовой механике (пока справедлива статистика Больцмана). В этом существенное отличие формул (36.5) — (36.7) от соответствующих формул теории парамагнетизма (см. § 77).

Отметим еще, что все результаты (36.5) — (36.7) верны во втором порядке по параметру $p_0 E / (kT)$, а не только в первом, как можно было бы думать на основании их вывода. Действительно, если в разложении функции распределения $f(\mathbf{b})$ сохранить члены, квадратичные относительно указанного параметра, то при вычислении вектора поляризации P добавятся интегралы первой и третьей степеней относительно проекции b_z . Все эти интегралы, в силу симметрии, обращаются в нуль и не влияют на окончательные результаты. Это замечание надо иметь в виду при решении задачи 4.

3. В действительности полярные молекулы в электрическом поле не только поворачиваются, но и деформируются, т. е. приобретают индуцированные дипольные моменты. Поляризуемость диэлектрика α в общем случае складывается из ориентационной части $n p_0^3 / (3kT)$ и деформационной части $n\beta$. Поэтому

$$\epsilon = 1 + 4\pi n\beta + 4\pi \frac{n p_0^3}{3kT}. \quad (36.8)$$

Деформационная часть поляризуемости не зависит от температуры,

а ориентационная — *обратно пропорциональна абсолютной температуре*. Исследуя температурный ход диэлектрической проницаемости, можно поэтому отделить деформационную часть поляризуемости от ориентационной. Если по оси абсцисс откладывать величину, обратную температуре, а по оси ординат — разность $\epsilon - 1$, то соответствующий график будет прямолинейным (рис. 94). Экстраполируем его в область высоких температур. Тогда он отсечет на оси ординат отрезок $OA = 4\pi\beta$. По длине этого отрезка можно вычислить поляризуемость молекулы β , а по наклону графика — ее постоянный дипольный момент p_0 . Именно таким методом чаще всего измеряют дипольные моменты полярных молекул.

Посмотрим, наконец, что конкретно означает условие (36.2). Пусть $p_0 = 10^{-18}$ СГСЭ-ед. При комнатной температуре ($T \approx 300$ К) теория применима при выполнении условия

$$E \ll \frac{kT}{p_0} \approx 4 \cdot 10^4 \text{ СГСЭ-ед} \approx 10^7 \text{ В/см.}$$

При $E \gg kT/p_0$ дипольные моменты всех молекул должны были бы ориентироваться вдоль поля E . Наступило бы *состояние насыщения*, при котором поляризация P уже не изменялась бы при дальнейшем возрастании напряженности электрического поля. Однако такое состояние в газах не достигается, так как значительно раньше наступает *электрический пробой*.

4. Внутреннюю энергию газообразного диэлектрика с полярными молекулами можно вычислить по формуле (31.14). Подставляя в нее значение ϵ из (36.7), получим

$$U = \frac{E^2}{8\pi}. \quad (36.9)$$

Таким образом, внутренняя энергия U в рассматриваемом случае зависит *только от напряженности электрического поля E* . Вещество само по себе не оказывает непосредственного влияния на величину внутренней энергии. Его влияние сказывается лишь постольку, поскольку оно изменяет напряженность электрического поля E . Этот результат нетрудно понять. Внутренняя энергия складывается из энергии электрического поля $E^2/(8\pi)$ и энергии вещества в нем. Последняя в свою очередь состоит из кинетической и потенциальной. При возрастании электрического поля потенциальная энергия диполя — $(p_0 E)$ убывает, а кинетическая возрастает на такую же величину. Сумма кинетической и потенциальной энергий диполей остается неизменной, если только не подводится тепло и не совершается дополнительная макроскопическая работа.

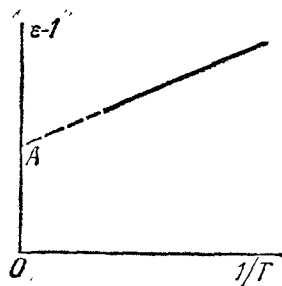


Рис. 94.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить плотность пондеромоторной силы f , действующей в однородном незаряженном газообразном диэлектрике.

Решение. Согласно формулам (35.11) и (36.8) для газообразных диэлектриков величина $\epsilon - 1$ пропорциональна плотности диэлектрика τ . Имея это в виду, по формуле (34.5) находим

$$f = \frac{\epsilon - 1}{8\pi} \text{grad } E^2 - \text{grad } \mathcal{F}. \quad (36.10)$$

В электростатическом поле при равновесии сила f обращается в нуль, т. е. стрикционные силы $\frac{\epsilon - 1}{8\pi} \text{grad } E^2$ уравниваются силами электростатического давления.

Результат (36.10) легко понять с точки зрения атомистической теории поляризации диэлектриков. В газах молекулы можно считать независимыми. На каждый диполь в электрическом поле действует сила $(p\nabla) E$, а на диполи единицы объема — сила $(P\nabla) E = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} (E\nabla) E$. Используя потенциальность вектора E , нетрудно показать, что $(E\nabla) E = \frac{1}{2} \text{grad } E^2$. Таким образом, становится понятным смысл первого слагаемого в формуле (36.10).

2. Та же задача для диэлектриков, подчиняющихся формуле Мосотти — Клаузиуса (35.16).

Ответ.

$$f = \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{24\pi} \text{grad } E^2 - \text{grad } \mathcal{F}. \quad (36.11)$$

3. Вычислить функцию распределения $f(\mathbf{b})$ с точностью до членов второго порядка включительно относительно параметра $(p_0 E)/(kT)$.

Ответ.

$$f = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} b_z + \frac{p_0^2 E^2}{2k^2 T^2} b_z - \frac{p_0^2 E^2}{6k^2 T^2} \right). \quad (36.12)$$

4. С помощью формулы Больцмана о связи энтропии с вероятностью найти ту часть энтропии газообразного диэлектрика, состоящего из полярных молекул, которая зависит от электрического поля.

Решение. Энтропия единицы объема диэлектрика определяется так

$$S = -kn \int f \ln f d\Omega + \text{const} \quad (36.13)$$

(см. т. II, § 81). Поскольку нас интересует только электрическая часть энтропии, мы можем не принимать во внимание зависимость функции распределения f от кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул и интегрировать только по направлениям осей этих молекул. Если опустить несущественную аддитивную постоянную, то из (36.12) находим во втором порядке

$$\ln f = \frac{p_0 E}{kT} b_z - \frac{p_0^2 E^2}{6k^2 T^2} + \frac{p_0^2 E^2}{2k^2 T^2} b_z^2.$$

Подставляя это значение в формулу (36.13) и отбрасывая все интегралы, обращаемые в нуль из-за симметрии, получим

$$\begin{aligned} S &= -\frac{kn}{4\pi} \int \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} b_z \right) \left(\frac{p_0 E}{kT} b_z - \frac{p_0^2 E^2}{6k^2 T^2} \right) d\Omega = \\ &= -\frac{np_0^2 E^2}{4\pi k T^2} \int \left(b_z^2 - \frac{1}{6} \right) d\Omega = -\frac{np_0^2 E^2}{3kT} \frac{E^2}{2T}, \end{aligned}$$

или на основании формул (36.6) и (36.7)

$$S = -\alpha \frac{E^2}{2T} = -\frac{\epsilon - 1}{8\pi} \frac{E^2}{T}. \quad (36.14)$$

Используя формулу $U = \Psi + TS$, получаем отсюда плотность внутренней энергии $U = E^2/(8\pi)$. Как и следовало ожидать, результат совпадает с результатом (36.9), полученным ранее термодинамическим путем.

5. Определить изменение температуры газообразного диэлектрика с полярными молекулами при адиабатическом выключении электрического поля, если объем газа во время процесса выключения поддерживается постоянным (электрокалорический эффект).

Решение. Как показывает формула (36.7), для таких диэлектриков справедливо соотношение

$$\frac{(\epsilon - 1) T}{\tau} = \text{const}, \quad (36.15)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\tau = -\frac{\epsilon - 1}{T}.$$

Подставляя это значение в формулу (31.16) и выполнив интегрирование по E , получим

$$T_2 - T_1 = -\frac{\epsilon - 1}{8\pi C_E} E^2,$$

где E — начальное значение напряженности электрического поля. (При интегрировании изменением ϵ с температурой мы пренебрегли.) Здесь C_E означает теплоемкость единицы объема диэлектрика при постоянных объеме и напряженности электрического поля. Зависимость теплоемкости от напряженности поля можно пренебречь. Тогда

$$C_E = \frac{C_V \mathcal{V}}{RT},$$

где C_V — теплоемкость моля газа при постоянном объеме. С помощью соотношения $C_P - C_V = R$ величину C_E можно выразить через адиабатическую постоянную $\gamma = C_P/C_V$. Сделав это и подставив результат в формулу для $T_2 - T_1$, получим

$$T_2 - T_1 = -\frac{(\epsilon - 1)(\gamma - 1)}{8\pi \mathcal{V}} E^2 T. \quad (36.16)$$

Используя формулу (36.7), а также соотношение $\mathcal{V} = nkT$, преобразуем эту формулу к виду

$$T_2 - T_1 = -\frac{(\gamma - 1) p_0^2}{24\pi k^2 T} E^2. \quad (36.17)$$

Таким образом, при адиабатическом выключении электрического поля диэлектрик охлаждается. Понижение температуры $T_2 - T_1$ обратно пропорционально абсолютной температуре T . Для примера возьмем $\gamma = 1,4$, $p_0 = 10^{-18}$ СГСЭ-ед., $E = 100$ СГСЭ-ед., $T = 100$ К. Тогда по формуле (36.17) найдем $T_2 - T_1 \approx 3 \cdot 10^{-5}$ К.

§ 37. Пьезоэлектричество

1. Во многих кристаллах при растяжении и сжатии в определенных направлениях возникает электрическая поляризация. В результате этого на их поверхностях появляются электрические заряды обоих знаков. Это явление, получившее название *прямого пьезоэлектрического эффекта*, было открыто в 1880 г. братьями Пьером и Жаком Кюри. Оно наблюдалось затем на кристаллах турмалина, цинковой обманки, хлората натрия, винной кислоты, тростникового сахара, селитровой соли, титаната бария и многих других веществ. Пьезоэлектрическими свойствами могут обладать только *ионные кристаллы*. Если кристаллические ре-