

Теперь уже нетрудно получить явное выражение для поляризованности  $\mathbf{P}$  и намагниченности  $\mathbf{M}$ . Для этого достаточно просуммировать (57.10) и (57.11) по всем молекулам и учесть в соответствии с (57.2) собственные магнитные и дипольные моменты заряженных частиц. В результате после усреднения получаем

$$\mathbf{P} = \sum_i \langle \pi_i \rangle + \frac{1}{\Delta V} \sum_{\alpha \in \Delta V} e_\alpha \mathbf{r}_\alpha, \quad \mathbf{M} = \sum_i \langle \mu_i \rangle + \frac{1}{2c\Delta V} \sum_{\alpha \in \Delta V} e_\alpha [\mathbf{r}_\alpha \mathbf{v}_\alpha], \quad (57.12)$$

где волнистой чертой обозначено усреднение по интервалу времени  $\Delta t$ . При выводе этих формул мы, используя неравенство  $|\mathbf{r}_\alpha|^3 \ll \Delta V$ , пренебрегли высшими членами разложения ( $n > 1$ ) в (57.10) и (57.11), относящимися к высшим мультипольным моментам.

Из вида формул (57.12) следует, что векторы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{M}$ , возникающие в электронной теории, отличаются от векторов (7.5) и (8.2) практически лишь дополнительным усреднением по времени. Это обстоятельство позволяет интерпретировать их как средние плотности дипольного и магнитного моментов среды.

Наконец, очевидно, что  $\rho$  и  $\mathbf{j}$  получаются при усреднении точечных частей микроскопических плотностей свободных зарядов и токов. Обозначая свободные заряды индексом  $\beta$ , имеем

$$\rho = \sum_\beta e_\beta \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) \rangle, \quad \mathbf{j} = \sum_\beta e_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) \rangle, \quad (57.13)$$

что после усреднения приводится к виду (57.8).

Таким образом, установлено, что макроскопические уравнения Максвелла для электромагнитного поля в среде получаются в электронной теории при пространственно-временном усреднении соответствующих микроскопических уравнений Максвелла — Лоренца. Теперь остается выяснить, как в электронной теории могут быть получены конкретные уравнения состояния вещества типа  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$ ,  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{B})$ .

**Задача 57.2.** Введя микроскопические потенциалы электромагнитного поля, т. е. положив  $\mathbf{e} = -\nabla\varphi - c^{-1}\partial\mathbf{a}/\partial t$ ,  $\mathbf{b} = \text{rot } \mathbf{a}$ , показать, что уравнения Максвелла — Лоренца (57.1) могут быть получены из вариационного принципа

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \int_V \left[ \frac{1}{8\pi} (\mathbf{e}^2 - \mathbf{b}^2) + \frac{1}{c} (\mathbf{a}\mathbf{j}^{\text{микр}}) - \varphi \rho^{\text{микр}} \right] dt dV = 0 \quad (57.14)$$

при условии, что вариации  $\delta\varphi$  и  $\delta\mathbf{a}$  исчезают на границах области интегрирования. Вывести отсюда выражение для силы Лоренца.

## § 58. ДИЭЛЕКТРИКИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Особенность диэлектриков, т. е. сред, поляризующихся под действием электрического поля, состоит в том, что их молекулы обладают электрическими дипольными моментами  $\mathbf{p}$ , в общем случае зависящими от действующего на них поля  $\mathbf{E}'$ . Как будет

ниже показано, действующее на отдельные молекулы поле  $\mathbf{E}'$ , часто называемое *локальным*, отличается от среднего поля  $\mathbf{E} = \langle \mathbf{e} \rangle$  в среде и совпадает с ним лишь для достаточно разреженных веществ.

Считая поле  $\mathbf{E}'$  слабым по сравнению с внутримолекулярным, можно произвести разложение функции  $\mathbf{p}(\mathbf{E}')$  в ряд Маклорена и ограничиться линейным приближением:

$$\mathbf{p}(\mathbf{E}') \approx \mathbf{p}(0) + \left( \mathbf{E}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}'} \right) \mathbf{p}(\mathbf{E}') \Big|_{\mathbf{E}'=0} \equiv \mathbf{p}_0 + \hat{\alpha} \cdot \mathbf{E}', \quad (58.1)$$

где  $\hat{\alpha}$  — тензор поляризуемости молекулы, имеющий компоненты

$$\alpha_{ik} = \partial p_i / \partial E'^k \Big|_{\mathbf{E}'=0}. \quad (58.2)$$

Таким образом, в общем случае в дипольном моменте молекулы можно выделить постоянную часть  $\mathbf{p}_0$ , не зависящую от поля  $\mathbf{E}'$  и называемую *собственным дипольным моментом* молекулы, а также часть  $\hat{\alpha} \cdot \mathbf{E}'$ , линейно зависящую от поля и называемую в связи с этим *индуцированным дипольным моментом*. При этом, вообще говоря, направление индуцированного момента не совпадает с направлением поля  $\mathbf{E}'$ , что является проявлением анизотропии молекул. В простейшем случае изотропных молекул можно положить

$$\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}, \quad (58.3)$$

поэтому

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \alpha \mathbf{E}'. \quad (58.4)$$

Подобная зависимость наблюдается, например, тогда, когда заряды  $\pm e$ , разделяемые в поляризуемой молекуле, удерживаются в положении равновесия квазиупругой силой, пропорциональной смещению:  $\mathbf{F} = -k\mathbf{r}$ . Нетрудно показать, что в этом случае поляризуемость  $\alpha = e^2/k$ , поскольку при равновесии  $k\mathbf{r} = e\mathbf{E}'$  и индуцированный дипольный момент равен  $e\mathbf{r} = \mathbf{E}'e^2/k$ .

В связи с зависимостью (58.4) интересно выделить два крайних типа изотропных молекул, наблюдаемых в природе:

1) *квазиупругие молекулы*, у которых  $\mathbf{p}_0 = 0$ , т. е.  $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}'$  (в качестве примера можно указать молекулы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$ );

2) *дипольные молекулы*, у которых  $\mathbf{p}_0 \neq 0$ , а квазиупругий член  $\alpha \mathbf{E}'$  мал по сравнению с собственно дипольным  $\mathbf{p}_0$  (примером являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

Диэлектрики, состоящие из квазиупругих молекул, называются диэлектриками I класса (или *неполярными*), а состоящие из дипольных молекул — диэлектриками II класса (или *полярными*). Поляризация диэлектриков I класса возникает за счет растягивания зарядов в каждой из молекул под влиянием поля  $\mathbf{E}'$ , в диэлектриках же II класса она возникает за счет поворачивания «жестких» диполей по направлению вектора  $\mathbf{E}'$ .

Для нахождения поляризованности  $\mathbf{P}$  среды необходимо в соответствии с (57.12) просуммировать дипольные моменты отдельных молекул по физически бесконечно малому объему  $\Delta V$  и произвести усреднение по времени. В статическом случае, когда время усреднения  $\Delta t$  велико по сравнению с временем установления термодинамического равновесия, усреднение по времени может быть заменено усреднением по равновесному статистическому ансамблю систем, находящихся в различных состояниях, как это доказывается в статистической физике. В рассматриваемом случае, когда взаимодействие молекул друг с другом и с внешним полем может быть представлено в виде суммы взаимодействий отдельных молекул с некоторым эффективным внешним полем (роль которого в данном случае выполняет локальное поле  $\mathbf{E}'$ ), для усреднения величин, относящихся к отдельным молекулам, можно использовать *распределение Больцмана\**. Согласно этому распределению, вероятность встретить молекулу в состоянии с обобщенными координатами  $q$ , лежащими в некоторой области конфигурационного пространства с объемом  $dq$ , равна

$$dW = Z^{-1} e^{-U(q)/(kT)} dq, \quad (58.5)$$

где  $U(q)$  — энергия взаимодействия молекулы с эффективным внешним полем,  $Z$  — постоянная нормировки,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура среды.

Для нахождения энергии взаимодействия  $U(q)$  заметим, что [см. (27.16)] сила, действующая на диполь  $\mathbf{p}$  в электрическом поле  $\mathbf{E}'$ , равна

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p} \nabla) \mathbf{E}' = (\mathbf{p}_0 \nabla) \mathbf{E}' + \alpha (\mathbf{E}' \nabla) \mathbf{E}',$$

откуда просто вычислить потенциальную энергию взаимодействия\*\*:

$$U = - \int^{\mathbf{r}} (\mathbf{F} d\mathbf{r}) = -(\mathbf{p}_0 \mathbf{E}') - \frac{\alpha}{2} (\mathbf{E}')^2. \quad (58.6)$$

Для вычисления поляризованности  $\mathbf{P}$  нужно найти среднее значение дипольного момента молекулы:

$$\langle \mathbf{p} \rangle \equiv \int \mathbf{p} dW = Z^{-1} \int \mathbf{p} e^{-U(q)/(kT)} dq. \quad (58.7)$$

Считая поле  $\mathbf{E}'$  однородным и замечая, что постоянная нормировки, определяемая условием  $\int dW = 1$ , равна  $Z = \int e^{-U(q)/(kT)} dq$ , убеждаемся, что

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \mathbf{E}' (\alpha + p_0 \langle \cos \vartheta \rangle / E'), \quad (58.8)$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{p}_0$  и  $\mathbf{E}'$ . При этом

\* См.: Терлецкий Я. П. Статистическая физика. М., 1973, § 15.

\*\* Потенциальность силы легко установить, положив  $\mathbf{E}' = -\nabla \Phi'$  и учитывая (27.18).

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \int_0^\pi \cos \vartheta e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta \left( \int_0^\pi e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta \right)^{-1}, \quad (58.9)$$

где  $\beta \equiv p_0 E' / (kT)$ .

Интеграл (58.9) легко вычисляется дифференцированием по параметру  $\beta$ :

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \frac{d}{d\beta} \ln \int_0^\pi e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{\text{sh } \beta}{\beta} \right) \equiv L(\beta),$$

где  $L(\beta)$  — функция Ланжевена (рис. 58.1), имеющая следующее асимптотическое поведение при малых и больших  $\beta$ :

$$L(\beta) = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta} \approx \begin{cases} \beta/3, & \beta \ll 1; \\ 1 - \beta^{-1}, & \beta \gg 1. \end{cases} \quad (58.10)$$

Если среда однородна и плотность числа молекул (концентрация) равна  $N$ , то [см. (58.8)] поляризованность оказывается равной

$$\mathbf{P} = N E' \left[ \alpha + \frac{p_0}{E'} L \left( \frac{p_0 E'}{kT} \right) \right]. \quad (58.11)$$

Для обычных условий, когда  $T \sim 300$  К,  $p_0 \sim 10^{-18}$  СГСЭ,  $E \sim 1$  СГСЭ, получаем  $\beta \sim 10^{-4} \ll 1$ . Поэтому можно воспользоваться приближением  $L(\beta) \approx \beta/3$  и привести (58.11) к виду

$$\mathbf{P} = N E' \left[ \alpha + p_0^2 / (3kT) \right]. \quad (58.12)$$

Тогда критические поля, при которых приближение (58.12) перестает быть справедливым, определяются условием  $\beta \sim 1$  и имеют порядок  $E_{\text{кр}} \sim 10^4 T$  В/см. Из (58.11) следует, что при сверхнизкой температуре, когда  $\beta \gg 1$ , может наступить насыщение диэлектрика, т. е. поляризованность примет максимально возможное значение

$$\mathbf{P}_{\text{макс}} = N E' (\alpha + p_0 / E'). \quad (58.13)$$

При комнатной температуре насыщение практически неосуществимо, так как достигается при столь высокой напряженности поля, что в диэлектрике наступает пробой.

Формулой (58.11) можно воспользоваться для вычисления диэлектрической проницаемости среды, если известны поляризуемость молекул  $\alpha$ , их собственный дипольный момент  $p_0$ , а также связь действующего поля  $E'$  со средним полем  $E$ . Что касается поляризуемости молекул, то

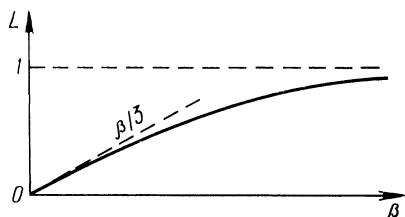


Рис. 58.1

она может быть обусловлена как деформацией под действием поля  $E'$  электронных орбит, так и смещением ионов, составляющих молекулу. Считая смещения электронов и ионов малыми, можно предположить, что они сопровождаются действием возвращающей квазиупругой силы  $F = -k\mathbf{r} = -m\omega^2\mathbf{r}$ , где  $\omega$  — соответствующая резонансная частота поглощения, которая в случае электронов лежит в оптическом диапазоне, а в случае ионов — в инфракрасном. Суммируя дипольные моменты всех зарядов, составляющих молекулу, нетрудно вывести следующее выражение для поляризуемости:

$$\alpha = \sum_i e_i^2 / (m_i \omega_i^2). \quad (58.14)$$

Квантовая теория подтверждает справедливость формулы (58.14), причем в большинстве случаев основной вклад в поляризуемость дают электроны.

Таким образом, выяснить природу поляризуемости можно, если привлечь некоторые модельные представления о молекулах. Из (58.14) следует, что поляризуемость  $\alpha$  имеет размерность объема и поэтому должна быть пропорциональна объему молекулы, т. е.

$$\alpha \sim a^3, \quad (58.15)$$

где  $a$  — радиус молекулы. Этот результат в самом деле получается во всех известных модельных схемах, как классических, так и квантовых.

**Задача 58.1.** Вычислить поляризуемость  $\alpha$  для следующих моделей молекул: а) молекула — металлический шарик (Мосотти); б) молекула — пудинг (Дж. Дж. Томсон); в) планетарная модель Бора — Резерфорда.

Вычислим теперь напряженность  $E'$  действующего поля. По определению,  $E'$  — напряженность поля, действующего на заряды внутри некоторой выделенной молекулы. Ясно, что  $E' \neq E$ , так как в  $E'$  существенный вклад дают ближайшие молекулы, тогда как  $E$  получается усреднением молекулярных полей по достаточно большому объему  $\Delta V$ . Для нахождения  $E'$  воспользуемся методом, предложенным Лоренцем. Окружим молекулу сферой некоторого радиуса  $R$ , такого, чтобы вне сферы распределение молекул можно было считать в среднем равномерным, а сам диэлектрик рассматривать как непрерывную среду, т. е. рассчитывать в нем поле методами макроскопической электродинамики. Таким образом, напряженность  $E'$  поля, вычисляемую в центре сферы, можно разбить на две части:

$$E' = E_1 + E_2, \quad (58.16)$$

где  $E_1$  — напряженность поля, создаваемого всеми молекулами, расположенными внутри сферы, а  $E_2$  — напряженность внешнего поля и поля молекул, расположенных вне сферы. При этом,

конечно, нужно исключить и напряженность поля самой выделенной молекулы, так как его действие на поляризуемый заряд учитывается в квазиупругой силе  $\mathbf{F} = -k\mathbf{r}$ .

Нахождение  $\mathbf{E}_2$  сводится к решению известной задачи о поле внутри сферической полости, вырезанной в однородно поляризованном диэлектрике с поляризованностью  $\mathbf{P}$  и напряженностью  $\mathbf{E}$  поля на бесконечности. Электростатический потенциал  $\varphi_2$  для этой задачи может быть найден методом, изложенным в § 25. Очевидно,

$$\varphi_2(r < R) = -(\mathbf{E}_2 \mathbf{r}), \quad \varphi_2(r > R) = (\mathbf{C} \mathbf{r}) r^{-3} - (\mathbf{E} \mathbf{r}), \quad (58.17)$$

где  $\mathbf{C}$  — дипольный момент поверхностных зарядов на границе полости, равный, как нетрудно видеть, дипольному моменту вырезанного шара, взятому со знаком минус, т. е.  $\mathbf{C} = -(\frac{4\pi}{3}) R^3 \mathbf{P}$ . Поэтому из условия непрерывности потенциала на границе шара выводим

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E} - \mathbf{C} / R^3 = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} / 3. \quad (58.18)$$

Вычисление  $\mathbf{E}_1$  представляет гораздо большие трудности. Считая, например, молекулы точечными диполями с моментами  $\mathbf{p}$ , ориентированными по вектору  $\mathbf{E}$ , для напряженности в центре шара находим выражение

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{i \in V_R} [-3\mathbf{r}_i (\mathbf{p} \mathbf{r}_i) + \mathbf{p} r_i^2] / r_i^5. \quad (58.19)$$

Результат вычисления этой суммы существенно зависит от расположения молекул внутри шара. Если считать, что молекулы расположены симметрично (например, в случае простой кубической кристаллической решетки) или же хаотично (газ, жидкость), то все слагаемые компенсируются, так как сумма сводится к сферическому среднему виду

$$\oint [\mathbf{p} - 3\mathbf{n}(\mathbf{p} \mathbf{n})] d\Omega = 0.$$

В других случаях (например, для кристаллических решеток с некубической симметрией) это, однако, не так и  $\mathbf{E}_1 \neq 0$ . Для простоты будем полагать  $\mathbf{E}_1 = 0$ . Тогда

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} / 3. \quad (58.20)$$

Для большинства изотропных сред формула (58.20) достаточно хорошо описывает связь действующего и среднего полей.

**Задача 58.2** В методе Лоренца напряженность  $\mathbf{E}'$  действующего поля вычисляется в предположении, что дипольные моменты молекул ориентированы по полю  $\mathbf{E}$ . Это предположение можно считать оправданным для неполярных сред или же для полярных веществ в относительно сильных полях. Если же поле слабо, то дезориентирующее влияние соседних молекул в полярных средах может оказаться значительным. Чтобы его учесть, американский физик Л. Онсагер предложил в 1936 г следующий метод. Если рассмотреть

сферическую полость столь малого радиуса  $R$ , чтобы внутри нее могла поместиться лишь одна молекула, то напряженность поля в полости и есть, очевидно,  $E'$ . Вне полости она описывается выражением (58.17). Показать, что в этом случае\*

$$E' = 3\epsilon E / (2\epsilon + 1). \quad (58.21)$$

Подставляя (58.20) в (58.12), находим

$$P = \frac{N\alpha_n}{1 - 4\pi N\alpha_n/3} E \equiv \chi E, \quad (58.22)$$

где  $\alpha_n$  — полная поляризуемость молекулы, выражаемая формулой Ланжевена — Дебая

$$\alpha_n = \alpha + p_0^2 / (3kT) \quad (58.23)$$

и включающая в себя наряду с электронной и ионной составляющими еще и ориентационную часть  $p_0^2 / (3kT)$ , обусловленную средней проекцией собственного дипольного момента  $p_0$ . Зная восприимчивость  $\chi$ , нетрудно подсчитать и диэлектрическую проницаемость:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{4\pi N\alpha_n}{1 - 4\pi N\alpha_n/3}. \quad (58.24)$$

В предельном случае малых плотностей, когда  $N\alpha_n \ll 1$ ,

$$\epsilon \approx 1 + 4\pi N\alpha_n, \quad (58.25)$$

что фактически предполагает совпадение напряженностей среднего и действующего полей.

Разрешая (58.24) относительно  $N\alpha_n$ , получаем более удобное для проверки на опыте соотношение Клаузиуса — Мосотти:

$$(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) = 4\pi N\alpha_n / 3. \quad (58.26)$$

Замечая, что концентрация  $N$  связана с массовой плотностью  $\tau$  вещества соотношением  $\tau N_A / M = N$ , где  $M$  — молекулярный вес,  $N_A$  — постоянная Авогадро, перепишем (58.26) в виде

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\tau} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_n, \quad (58.27)$$

где  $4\pi N_A \alpha_n / 3 = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha_n$  — молярная поляризуемость вещества. Ее линейная зависимость от обратной температуры, вытекающая из (58.23), хорошо подтверждается на опыте (рис. 58.2). Однако выяснилось, что формула (58.27) непригодна для описания чисто полярных веществ, обладающих значительными собственными

---

\* С другими методами расчета действующего поля можно ознакомиться по монографии: Фрёлх Г. Теория диэлектриков. М., 1960.

дипольными моментами. В этом случае можно считать выполненным неравенство

$$p_0^2 / (3kT) \gg \alpha, \quad (58.28)$$

с учетом которого (58.24) принимает вид

$$\epsilon = 1 + 4\pi N p_0^2 / [3k(T - T_{кр})], \quad (58.29)$$

где

$$T_{кр} = 4\pi N p_0^2 / (9k). \quad (58.30)$$

Отсюда видно, что формула (58.29) неприменима в области температур, близких к критической, где  $\epsilon$  может принимать как угодно большие и даже отрицательные значения. Отмеченное явление получило название *поляризационной катастрофы*.

Как было показано Л. Онсагером, причина возникновения этой «катастрофы» лежит в неприменимости метода Лоренца для вычисления напряженности действующего поля. Как следует из (58.29), это выражение имеет смысл лишь при  $v \equiv 4\pi N p_0^2 / (3kT) \ll 1$ , когда оно сводится к следующему:

$$\epsilon = 1 + v(1 - v/3)^{-1} \approx 1 + v + v^2/3. \quad (58.31)$$

Поэтому метод Лоренца может быть оправдан лишь при  $v \ll 1$ . Если же  $v \sim 1$ , то этот метод не работает и должен быть заменен другим. В частности, если воспользоваться методом Онсагера, то в соответствии с (58.21)

$$\epsilon = 1 + 3\epsilon v / (2\epsilon + 1). \quad (58.32)$$

Разрешая это соотношение относительно  $\epsilon$  и выбирая положительное решение, имеем

$$\epsilon = \frac{1}{4} \left[ 1 + 3v + 3 \left( 1 + \frac{2}{3}v + v^2 \right)^{1/2} \right]. \quad (58.33)$$

Как видно, выражение (58.33) имеет смысл при всех значениях  $v$ , т. е. исключает поляризационную катастрофу, а при  $v \ll 1$  дает

$$\epsilon \approx 1 + v + 5v^2/3, \quad (58.34)$$

что незначительно отличается от (58.31).

**Задача 58.3.** Цилиндр из диэлектрика с полной поляризуемостью  $\alpha_n$  вращается с малой угловой скоростью  $\omega$  вокруг своей оси в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  (рис. 58.3). Найти напряженность  $\mathbf{E}$  электрического поля и распределение связанного заряда  $\rho^{св\ddot{y}}$  в цилиндре, пренебрегая краевым эффектом, т. е. считая, что длина цилиндра намного превосходит его радиус  $a$ .

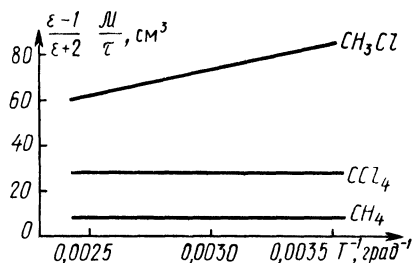


Рис. 58.2

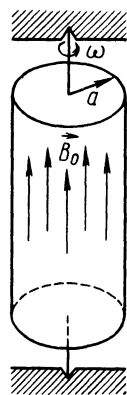


Рис. 58.3