

THEORY OF DIELECTRICS

DIELECTRIC CONSTANT AND DIELECTRIC LOSS

By

H. FRÖHLICH

*Professor of theoretical Physics
in the University of Liverpool*

Second Edition

OXFORD

AT THE CLARENDON PRESS

1958

Г. ФРЁЛИХ

Т Е О Р И Я
Д И Э Л Е К Т Р И К О В

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

П Е Р Е В О Д
С О В Т О Р О Г О А Н Г Л И Й С К О Г О И З Д А Н И Я

Проф. Г. И. СКАНАВИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
М О С К В А 1960

АННОТАЦИЯ

Настоящая монография представляет собой систематическое и в то же время сравнительно элементарное изложение основ теории диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, доступное широкому кругу специалистов. В книге изложены макроскопическая и главным образом микроскопическая теории диэлектрической проницаемости. Общая теория применяется к рассмотрению поведения различных видов диэлектриков в статических и переменных полях и к анализу некоторых экспериментальных данных.

Книга рассчитана на широкий круг читателей—научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов, интересующихся как исследованием свойств диэлектриков, так и прикладными вопросами.

Редакция литературы по физике

ОТ РЕДАКЦИИ

Физика диэлектриков является большим и во многом самостоятельным разделом физики твердого тела, особенно интенсивно развивающейся в последние десятилетия. Это связано с ее многочисленными и плодотворными практическими применениями в технике. То же относится, разумеется, и к физике диэлектриков, с развитием которой тесно связаны огромные достижения в области электрификации, электротехники, энергоснабжения промышленности, техники связи и электроники. Знание физики диэлектриков, теории происходящих в них физических процессов необходимо для успешного конструирования электрических и электронных устройств, поисков новых диэлектрических и изоляционных материалов и т. д.

Однако имеющаяся на русском языке литература по физике диэлектриков весьма немногочисленна¹⁾. Это обстоятельство было отмечено в решении Всесоюзной конференции по диэлектрикам в 1958 г., где также было указано на желательность издания переводов лучших зарубежных книг и обзоров по диэлектрикам. Большую роль в подготовке и реализации этой программы сыграл крупнейший советский специалист по физике диэлектриков проф. Г. И. Сканава, который, в частности, сам взял на себя перевод этой книги, ныне предлагаемой вниманию советского читателя.

Безвременная кончина проф. Г. И. Сканава помешала ему закончить работу по редактированию переводов всех намеченных к изданию книг и обзоров, однако перевод

¹⁾ См., например, Г. И. Сканава, Физика диэлектриков (область слабых полей), М.—Л., 1949; Физика диэлектриков (сильные поля), М., 1959.

настоящей книги им был закончен и стал, таким образом, его последним печатным научным трудом.

Выбор для издания книги английского ученого Фрелиха не был случаен. Автор является одним из крупнейших специалистов в области физики твердого тела, особенно физики диэлектриков, и его книга «Теория диэлектриков» пользуется заслуженной известностью и популярностью.

Книга состоит из 4-х глав. В гл. 1 излагается общая макроскопическая теория диэлектрической проницаемости, а также термодинамическая теория статической диэлектрической проницаемости в связи с ее зависимостью от температуры.

Гл. 2 посвящена микроскопической теории диэлектрической проницаемости, которая применяется к рассмотрению дипольного взаимодействия в кристаллической решетке и в веществах, содержащих полярные молекулы (в частности, к рассмотрению поведения полярных молекул в газах и разбавленных растворах; при этом получены формулы Дебая и Онзагера для диэлектрической проницаемости). Излагается также общий метод вычисления статической диэлектрической проницаемости для веществ, молекулы которых не обладают постоянным дипольным моментом. Рассмотрены частные случаи, для которых на основе этого метода могут быть выведены приближенные формулы (например, формула Кирквуда).

В гл. 3 рассмотрены динамические свойства диэлектриков. Здесь выведена известная формула Дебая для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в переменном электромагнитном поле.

В гл. 4 рассмотрены примеры применения общей теории, изложенной в предыдущих главах, к объяснению диэлектрических свойств различных видов материалов. На основе выводов общей теории анализируются некоторые экспериментальные данные о диэлектрической проницаемости неполярных газов, полярных газов, разбавленных растворов, неполярных и полярных жидкостей, дипольных кристаллов и, наконец, ионных кристаллов.

В приложениях приводятся краткие сведения о теории Максвелла, обсуждается формула Клаузиуса — Мосотти

и некоторые другие частные аспекты теории диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

К сожалению, автор не включил в книгу теорию веществ с высокой диэлектрической проницаемостью и сегнетоэлектриков. Не затронут также важный вопрос о нелинейных свойствах диэлектриков. Однако эти недостатки не умаляют основных достоинств книги — ясности и последовательности изложения, сочетания простоты с достаточной общностью и научной строгостью. Эти качества делают ее доступной широкому кругу читателей различных специальностей и квалификации.

Можно надеяться, что издание этой книги Фрёлиха принесет пользу научным работникам — физикам и химикам, инженерам-электрикам и радиоинженерам, занимающимся исследованием и приложениями в области физики диэлектриков, а также преподавателям, аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

ПРЕДИСЛОВИЕ
КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее второе издание книги отличается от первого наличием приложения Б, которое содержит три параграфа. Первые два параграфа этого приложения посвящены общей теории статической диэлектрической проницаемости. В них дается дальнейшее развитие общей теории, изложенной в § 7 основного текста книги. В последнем параграфе приложения Б обращается внимание на важную работу Р. А. Зака и Е. П. Гросса о диэлектрических потерях, хотя в настоящее время разработка этого вопроса еще не достигла такой стадии, когда возможно подробное изложение его в сравнительно элементарной книге.

Г. Фрелих

Ливерпуль, 1957

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Свойства диэлектрических материалов представляют интерес для научных работников различных отраслей: физиков, химиков, инженеров-электриков, биологов. Однако их интересы относятся к разным аспектам; так, например, инженер-электрик хочет знать зависимость диэлектрических потерь от частоты и температуры, чтобы найти вещество, почти не обладающее потерями в определенной области частот и температур. С другой стороны, химик может применить знание указанных зависимостей для того, чтобы составить заключение о свойствах молекул. По этой, а также по многим другим причинам совершенно необходимо иметь теорию диэлектриков.

В настоящей книге сделана попытка дать систематическое изложение теории диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в надежде удовлетворить требованиям различных областей исследования, в которых проявляется интерес к диэлектрикам. В процессе работы над этой книгой я нашел, что данный предмет заслуживает внимания также и с методической точки зрения, как пример применения классической статистической механики. То, что это применение далеко не тривиально, показывают некоторые дискуссии, отраженные в литературе в самые последние годы, а также общие теоремы, выведенные в § 7, которые, по-видимому, являются новыми.

Мне хотелось написать эту монографию для специалистов в области прикладных наук. Я надеюсь, однако, что параграфы, посвященные общей теории, будут также полезны и для студентов. Используемый здесь математический аппарат в большинстве случаев требует знакомства лишь с дифференциальным исчислением. Однако я полагал, что широкое применение даже такого математического аппарата будет слишком трудным для биологов. Предполагается, что читатель имеет элементарные представления в области атомной и молекулярной физики, статистической механики и электростатики; знание квантовой механики от читателя не требуется. Применения квантовой механики к теории диэлектриков рассмотрены в книге Ван-Флека [81].

Как правило, в книге используется электростатическая система единиц (CGSE); в противном случае делаются специальные оговорки. Векторы, как обычно, обозначены буквами, напечатанными жирным шрифтом. К сожалению, не всегда возможно было избежать обозначения разных величин одинаковыми символами. Как обычно, через k обозначается постоянная Больцмана, а через h — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$).

Я благодарен многим коллегам за разнообразную помощь при написании и издании книги: д-ру Ф. Франку, профессору В. Джексону, д-ру Г. Пельцеру, прочитавшим всю рукопись или ее часть и сделавшим ценные замечания, д-ру Р. Заку за помощь при чтении корректур; С. Цинау за составление указателя. Однако особую благодарность я приношу д-ру В. Сигети за его помощь в собирании экспериментального материала и д-ру Дж. Г. Симпсону, прочитавшему первый вариант рукописи и сделавшему много полезных замечаний.

Пользуясь случаем, выражаю признательность Британской научно-исследовательской ассоциации электро-

технической промышленности и смежных производств (E.R.A.), без материальной поддержки которой не могла бы быть выполнена большая часть работ, описанных в настоящей книге.

Мне хотелось бы также поблагодарить Физическое общество, Фарадеевское общество, редакцию журнала «Nature» и авторов статей за предоставление помещенных в настоящей книге иллюстраций.

Г. Фрелих

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

§ 1. СТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ

Электрические свойства диэлектрических веществ обычно описываются путем введения диэлектрической проницаемости. Для большинства материалов эта величина не зависит от напряженности электрического поля в широком диапазоне значений последней, но в случае переменных полей зависит от частоты. Диэлектрическая проницаемость зависит также от таких параметров, как температура, которые определяют состояние материала. В макроскопической (феноменологической) теории, которая будет изложена в настоящей главе, предполагается, что диэлектрическая проницаемость известна из опыта. Целью остальной части книги являются установление связи диэлектрической проницаемости (и ее изменения с температурой, частотой и т. д.) с атомной структурой материала.

Во всей книге мы будем рассматривать только однородные вещества, причем в электрических полях, не зависящих от пространственных координат, хотя эти поля могут зависеть от времени.

Рассмотрим теперь конденсатор, состоящий из двух параллельных пластин в вакууме, расстояние между которыми d мало по сравнению с их линейными размерами, и предположим, что они электрически заряжены и несут заряды $+\sigma A$ и $-\sigma A$ соответственно. При этом A — площадь поверхности каждой пластины, и, таким образом, $+\sigma$ есть заряд, приходящийся на единицу площади, т. е. поверхностная плотность заряда. Заряды создают электрическое поле внутри конденсатора, практически однородное и направленное перпендикулярно поверхности пластин. Величина напряженности этого поля (в вакууме) равна

$$E = 4\pi\sigma. \quad (1.1)$$

В этой формуле множитель 4π определяется выбором единицы измерения электрического заряда и соответствует электростатической системе единиц (CGSE), применяемой обычно в атомной физике. Формула (1.1) соответствует определению напряженности электрического поля, как силы (в динах), действующей на единицу электрического заряда, которое и ведет к однозначному определению этой единицы.

Между двумя пластинами конденсатора имеется разность потенциалов (которая может быть измерена), абсолютная величина которой Φ дается соотношением

$$\Phi = |E| d. \quad (1.2)$$

Теперь предположим, что пространство между пластинами заполнено однородным диэлектрическим материалом, а заряд на пластинах остается прежним. Это приведет к уменьшению напряжения до некоторого меньшего значения; отношение прежней разности потенциалов к ее новому уменьшенному значению называется статической диэлектрической проницаемостью ϵ_s . Поскольку соотношение (1.2) остается справедливым, напряженность электрического поля также уменьшится до значения

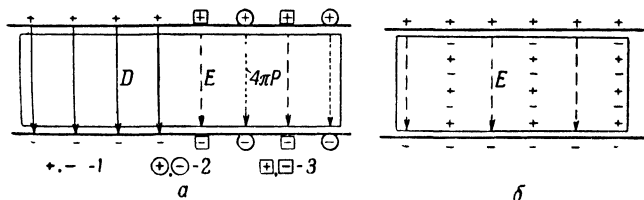
$$E = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_s}. \quad (1.3)$$

Из формул (1.1) и (1.3) следует, что уменьшение напряженности поля, вызванное введением диэлектрика между пластинами конденсатора, может быть достигнуто путем уменьшения поверхностной плотности электрического заряда на величину

$$P = \sigma \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) = \sigma \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s}. \quad (1.4)$$

Поэтому влияние электрического поля на диэлектрик эквивалентно зарядке двух поверхностей диэлектрика, прилегающих к конденсатору, зарядами противоположного знака. При этом поверхность диэлектрика, прилегающая к положительно заряженной пластине конденсатора, заряжается отрицательно, и наоборот. Поверхностная плотность этого заряда постоянна и равна P . Такое поведение диэлектрика можно объяснить с микроскопичес-

кой точки зрения, согласно которой электрически незаряженное в целом вещество состоит из равного количества положительных и отрицательных элементарных зарядов. В диэлектрике, в частности, эти заряды не могут свободно двигаться через среду (как в проводнике), но они могут смещаться. Очевидно, что отрицательные заряды будут смещаться по направлению к положительно заряженной пластине конденсатора и наоборот. Полный



Ф и г. 1. Диэлектрический материал с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_s=2$ между пластинами конденсатора. а—макроскопическое описание. Слева показаны истинные заряды (1) как источники электрической индукции D . Справа показано, что истинные заряды могут рассматриваться как совокупность связанных зарядов (2) и свободных зарядов (3), которые соответственно являются источниками $4\pi P$ и E , приводя к соотношению $D = E + 4\pi P$.

б—микроскопическое описание. Существуют только истинные заряды, и поле описывается лишь величиной E ; однако поляризация диэлектрика (показанная как $+ - + - + -$) создает поверхностные заряды, которые компенсируют часть зарядов на пластинах конденсатора.

заряд, проходящий через любую площадку единичной площади в диэлектрике, параллельную пластинам конденсатора, одинаков и равен P . Поэтому P называется *поляризацией* диэлектрика.

В макроскопической теории введение поляризации как смещения зарядов, является скорее фиктивным, потому что эти заряды не могут выходить из диэлектрика. Они компенсируют заряды противоположного знака, но равной абсолютной величины, на пластинах конденсатора. Эти последние заряды называют иногда «связанными» зарядами, в то время как все заряды на пластинах конденсатора называют «истинными» зарядами (фиг. 1). Обычно вводят новую полевую характеристику D , которая определяется «истинным» зарядом. Эта величина называется электрической индукцией (электри-

ческим смещением) и определяется соотношением

$$D = 4\pi\sigma. \quad (1.5)$$

Поэтому в вакууме $D = E$. Однако для диэлектрика, используя соотношение (1.3) и (1.5), имеем

$$D = \epsilon_s E. \quad (1.6)$$

Из соотношений (1.4) — (1.6) следует

$$D = E + 4\pi P. \quad (1.7)$$

Таким образом, в макроскопической физике электрическое поле в диэлектрике должно описываться с помощью двух полевых характеристик. Обычно задаются напряженность электрического поля E и электрическая индукция D , по которым может быть найдена поляризация P с помощью соотношения (1.7). Электрическая индукция D определяется «истинным» зарядом, согласно соотношению (1.5), и E может быть получено с помощью специального соотношения (1.6), в которое входит характеристика данного диэлектрического материала.

Чтобы связать это описание с представлениями атомной физики, следует заметить, что поверхностные заряды $\pm PA$ обуславливают электрический дипольный момент M диэлектрика, согласно соотношению

$$M = PAa = PV, \quad (1.8)$$

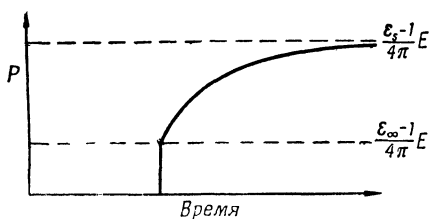
где $V = Ad$ — объем диэлектрика. С другой стороны, как будет показано в § 4, этот электрический момент M может быть вычислен, если известна конфигурация положительных и отрицательных элементарных зарядов, из которых и состоит вещество. Таким образом, из соотношения (1.8) при учете (1.6) и (1.7) следует, что

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi M}{VE} = 4\pi \frac{P}{E}. \quad (1.9)$$

Это соотношение обеспечивает связь между макроскопической и атомной (микроскопической) теориями.

§ 2. ПОЛЯ, ЗАВИСЯЩИЕ
ОТ ВРЕМЕНИ

Предположим теперь, что заряды на пластинах конденсатора и, следовательно, электрическое поле зависят от времени. Как и в статическом случае, диэлектрик, помещенный между пластинами конденсатора, будет поляризоваться электрическим полем. Смещение зарядов, связанное с этой поляризацией, обычно обладает некоторой инерцией. Так, если внезапно приложить постоянное



Ф и г. 2. Зависимость поляризации P диэлектрика от времени в случае внезапного приложения постоянного электрического поля E .

поле, то поляризация не сразу достигнет своего статического значения (фиг. 2), но будет приближаться к нему, постепенно.

Как и в статическом случае, для описания электрического поля внутри диэлектрика требуются две полевые характеристики. Обычно выбираются напряженность электрического поля E и электрическая индукция D . Последняя определялась до сих пор соотношением (1.5), и связь между E , D и P давалась соотношением (1.7), которое по-прежнему остается справедливым. Однако соотношение (1.6), связывающее E и D , в рассматриваемом случае становится несправедливым и заменяется более общим соотношением.

Рассмотрим, во-первых, важный частный случай периодически меняющегося во времени поля, т. е.

$$E = E_0 \cos \omega t, \quad (2.1)$$

где E_0 не зависит от времени и $\omega/2\pi$ есть частота в герцах. Если электрическое поле этого типа приложено в течение достаточно большого промежутка времени, то D также должна периодически изменяться во времени. В общем случае, однако, электрическая индукция D необязательно будет меняться в фазе с напряженностью E , но будет существовать некоторый сдвиг фаз φ электрической индукции и напряженности поля, т. е.

$$D = D_0 \cos(\omega t - \varphi) = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t, \quad (2.2)$$

где, согласно элементарной тригонометрии,

$$D_1 = D_0 \cos \varphi, \quad D_2 = D_0 \sin \varphi. \quad (2.3)$$

Для большинства диэлектриков D_0 пропорционально E_0 , но отношение D_0/E_0 обычно зависит от частоты. Поэтому вводятся две различные зависящие от частоты диэлектрические проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, так что

$$D_1 = \epsilon_1 E_0 \quad \text{и} \quad D_2 = \epsilon_2 E_0. \quad (2.4)$$

Из равенств (2.3) и (2.4) имеем

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}. \quad (2.5)$$

В § 3 будет показано, что ϵ_2 пропорционально потерям энергии в диэлектрике (диэлектрическим потерям).

Когда частота приближается к нулю, настоящее описание должно совпадать с описанием, которое дано в § 1. Таким образом, предполагая, что в статических полях диэлектрические потери отсутствуют, получаем

$$\epsilon_2(\omega) \rightarrow 0, \quad \epsilon_1(\omega) \rightarrow \epsilon_s, \quad \text{если } \omega \rightarrow 0. \quad (2.6)$$

Добавим к этим соотношениям следующее (см. также § 10):

$$\epsilon_1(\omega) \rightarrow \epsilon_\infty, \quad \text{если } \omega \rightarrow \infty, \quad (2.7)$$

которое следует понимать так, что ϵ_∞ есть то значение $\epsilon_1(\omega)$, к которому приближается эта величина при наивысших частотах, рассматриваемых в этой книге. Эти наивысшие частоты соответствуют длинам волн инфракрасной области спектра.

Приведенные выше равенства могут быть записаны в компактном виде путем введения комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.8)$$

и замены (2.1) на

$$E = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.9)$$

однако при условии, что рассматривается лишь вещественная часть этого равенства, которая совпадает с равенством (2.1). Тогда вещественная часть равенства

$$D = \varepsilon E \quad (2.10)$$

будет совпадать с (2.2) и (2.4).

Две диэлектрические проницаемости ε_1 и ε_2 , рассматриваемые как функции частоты ω , не являются совершенно независимыми друг от друга, если связь между E и D линейна ¹⁾. Это линейное соотношение обычно выражается принципом суперпозиции и лучше всего объясняется в более общем случае (по сравнению с рассмотренным выше) зависимости электрического поля от времени. Предположим, что электрическое поле с напряженностью $E(u)$ приложено к диэлектрику в течение интервала времени между u и $u + du$ и что вне этого интервала электрическое поле равно нулю. Вследствие инерции поляризации P электрическая индукция D будет продолжать существовать и в момент времени $t > u + du$, но при этом она будет постепенно уменьшаться до нуля ²⁾. Таким образом, D есть функция $t - u$, т. е.

$$D(t - u) = E(u) \alpha(t - u) du, \text{ если } t > u + du,$$

где функция $\alpha(t - u)$ описывает постепенное уменьшение D , причем

$$\alpha(t - u) \rightarrow 0, \text{ если } t \rightarrow \infty. \quad (2.11)$$

Электрическая индукция D состоит из двух частей, одна из которых следует за полем практически синфазно

¹⁾ См. статьи Б. Гросса [30] и С. Уайтхеда [90], в которых даются ссылки на последующие работы.

²⁾ Заметим, что, согласно соотношению (1.7), $D = 4\pi P$, если $E = 0$.

и в соответствии с определением ε_∞ может быть положена равной $\varepsilon_\infty E(u)$. Таким образом,

$$D(t-u) = \varepsilon_\infty E(u) + E(u) \alpha(0) du, \quad \text{если } u < t < u + du,$$

где α может рассматриваться как величина, имеющая постоянное значение $\alpha(0)$ в течение короткого интервала du .

Предположим теперь, что для более позднего интервала времени между u' и $u' + du'$ приложено другое поле $E(u')$. Тогда на основании принципа суперпозиции будем предполагать, что соответствующая электрическая индукция $D(t-u')$ линейно накладывается на индукцию, существовавшую ранее.

Если применить этот принцип суперпозиции к непрерывно изменяющемуся со временем полю $E(u)$, приложенному начиная с момента времени $u=0$, то индукцию $D(t)$ в момент времени t следует положить равной

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_0^t E(u) \alpha(t-u) du. \quad (2.12)$$

Это уравнение можно теперь применить к периодически меняющимся во времени полям. Подставляя выражение (2.1) для E в соотношение (2.12), получаем

$$D(t) - \varepsilon_\infty E_0 \cos \omega t = E_0 \int_0^t \alpha(t-u) \cos \omega u du,$$

или

$$D(t) - \varepsilon_\infty E_0 \cos \omega t = E_0 \int_0^t \alpha(x) \cos \omega(t-x) dx,$$

если ввести новую переменную $x = t - u$. Следует заметить, что при всех указанных интеграциях t рассматривается как параметр. Теперь снова предположим, что поле существует достаточно долго для того, чтобы D была периодической функцией времени. Это означает, что t больше t_0 , при котором $\alpha(t)$ практически обращается в нуль. Тогда ввиду соотношения (2.11) выше-

указанное интегрирование по x может быть распространено до бесконечности без заметного изменения значения интеграла, т. е.

$$D(t) - \varepsilon_{\infty} E_0 \cos \omega t = E_0 \int_0^{\infty} \alpha(x) \cos \omega(t-x) dx,$$

или, применяя простую тригонометрическую формулу, получаем

$$D(t) - \varepsilon_{\infty} E_0 \cos \omega t = E_0 \cos \omega t \int_0^{\infty} \alpha(x) \cos \omega x dx + \\ + E_0 \sin \omega t \int_0^{\infty} \alpha(x) \sin \omega x dx. \quad (2.13)$$

Сравнивая это соотношение с равенствами (2.2) и (2.4), имеем

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \alpha(x) \cos \omega x dx, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha(x) \sin \omega x dx. \quad (2.15)$$

Обе функции $\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_{\infty}$ и $\varepsilon_2(\omega)$ могут быть, таким образом, получены из одной и той же функции $\alpha(x)$ и поэтому не могут быть независимыми.

Вычисление, проведенное в § 1 приложения А (п. 3), показывает, что

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon_2(\mu) \frac{\mu}{\mu^2 - \omega^2} d\mu \quad (2.16)$$

и

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\varepsilon_1(\mu) - \varepsilon_{\infty}] \frac{\omega}{\omega^2 - \mu^2} d\mu, \quad (2.17)$$

где μ — переменная интегрирования. Оба интеграла берутся в смысле главного значения.

Соотношение (2.16) может быть использовано для вычисления статической диэлектрической проницаемости по известному значению $\varepsilon_2(\omega)$.

В этом случае, очевидно, имеем соотношение

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1(0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon_2(\mu) \frac{d\mu}{\mu}, \quad (2.18)$$

которое показывает, что вещества с малым значением разности $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ не могут иметь заметных диэлектрических потерь, которые пропорциональны $\varepsilon_2(\omega)$.

Наконец, следует отметить, что связь между макроскопической и микроскопической теориями обеспечивается соотношением, аналогичным по характеру соотношению (1.9). Это основано на том обстоятельстве, что соотношение (1.7) справедливо для случая переменных полей так же, как и для статических полей.

Из соображений, аналогичных изложенным в § 1, следует, что поляризация P равна электрическому моменту M , приходящемуся на единицу объема, в соответствии с соотношением (1.8). Вводя комплексную диэлектрическую проницаемость ε с помощью (2.10), получаем при учете (1.7) соотношение

$$(\varepsilon - 1) E = \frac{4\pi M}{V}, \quad (2.19)$$

в котором рассматривается только вещественная часть выражения, стоящего в левой части равенства. Таким образом, если

$$M = M_1 \cos \omega t + M_2 \sin \omega t, \quad (2.20)$$

то

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{4\pi M_1}{VE_0} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \frac{4\pi M_2}{VE_0}. \quad (2.21)$$

§ 3. ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ

А. Статические поля¹⁾

Во многих учебниках утверждается, что выражение

$$\frac{\epsilon_s E^2}{8\pi}$$

представляет собой электрическую энергию единицы объема диэлектрического материала со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_s в присутствии электрического поля E . Это утверждение ошибочно, поскольку ϵ_s зависит от температуры. В действительности это наводит на мысль, что разность энергий единицы объема диэлектрика при наличии поля и в отсутствие поля всегда равна вышеприведенному выражению. Однако эта разность энергий должна зависеть от состояния, в котором находился диэлектрик в то время, когда приложено поле; процесс наложения и снятия поля может быть, например, изотермическим или адиабатическим. Более тщательное рассмотрение этого вопроса, которое дается ниже, показывает, что вышеприведенное выражение фактически представляет собой изменение свободной энергии диэлектрика.

Прежде чем начать обсуждение этого вопроса, следует кратко напомнить читателю два основных закона термодинамики. Рассмотрим в качестве простого примера газ, занимающий объем v , при давлении p и температуре T . При малом увеличении объема dv газ совершает работу, равную $p dv$. Поэтому из закона сохранения энергии следует, что

$$dU = dQ - p dv, \quad (3.1)$$

где dU — изменение внутренней энергии газа, dQ — количество теплоты, переданное газу от других тел при расширении. Соотношение (3.1) выражает первый закон термодинамики в этом простом случае. Анализ показывает, что величина dQ не является полным дифференциалом, т. е. что не существует такой единственной функции Q указанных переменных, чтобы dQ являлось

¹⁾ См. [1], гл. XI.

разностью близких значений Q_1 и Q_2 этой функции. Для обратимых процессов выражение

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.2)$$

является, однако, полным дифференциалом функции S , которая называется энтропией. Эта величина имеет фундаментальное значение в связи со вторым законом термодинамики.

С помощью S можно выразить свободную энергию Гельмгольца F

$$F = U - TS. \quad (3.3)$$

Свободная энергия F представляет собой максимальную работу, которую может произвести система при изотермическом процессе (т. е. при постоянной температуре).

Для случая диэлектрического материала в электрическом поле в теории электромагнетизма (см. приложение А, § 1, п. 1) показывается, что величина

$$\frac{1}{4\pi} E dD \quad (3.4)$$

представляет собой увеличение энергии единицы объема диэлектрика при возрастании электрической индукции D на малую величину dD .

Допустим теперь, что объем диэлектрика всегда поддерживается постоянным и что, кроме напряженности электрического поля E , переменным параметром является лишь температура T . Тогда увеличение dU энергии единицы объема диэлектрика U в процессе, в котором слабо изменяется T или E или оба этих параметра, равно

$$dU = dQ + \frac{E}{4\pi} dD, \quad (3.5)$$

если dQ — количество тепла, полученного единицей объема диэлектрика.

Это соотношение аналогично по характеру соотношению (3.1) для газа, если величины E и D соответственно заменить величинами $-p$ и v .^{*} Существующее для газов соотношение между p , v и T (уравнение состояния), однако, отличается от соотношения между E , D

и T . Последние величины связаны соотношением (1.6), в котором диэлектрическая проницаемость ϵ_s может зависеть от T , но не зависит от E . Таким образом,

$$dD = d(\epsilon_s E) = \epsilon_s dE + E d\epsilon_s = \epsilon_s dE + E \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} dT.$$

Это означает, что изменение D может быть обусловлено изменением напряженности поля E при постоянной температуре и изменением температуры при постоянном E . Для дальнейшего полезно выбрать в качестве независимых переменных T и E^2 . Соотношение (3.5), представляющее первый закон термодинамики, будет тогда иметь вид

$$dQ + \frac{\epsilon_s}{8\pi} d(E^2) + \frac{E^2}{4\pi} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} dT = dU = \frac{\partial U}{\partial (E^2)} d(E^2) + \frac{\partial U}{\partial T} dT. \quad (3.6)$$

Дальнейшее соотношение теперь можно получить при использовании закона энтропии, согласно которому dS , даваемое равенством (3.2), есть полный дифференциал. Это значит, что должна существовать такая единственная функция $S(T, E^2)$, что

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial (E^2)} d(E^2). \quad (3.7)$$

Таким образом, если найдено, что

$$dS = A(T, E^2) dT + B(T, E^2) d(E^2), \quad (3.8)$$

где A и B — функции переменных T и E^2 , то из условия, что dS есть полный дифференциал, следует

$$\frac{\partial B}{\partial T} = \frac{\partial A}{\partial (E^2)}, \quad (3.9)$$

поскольку обе части равенства (3.9) равны $\partial^2 S / \partial T \partial (E^2)$. Теперь, подставляя в (3.2) выражение для dQ , найденное из соотношения (3.6), имеем

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{E^2}{4\pi} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{\epsilon_s}{8\pi} \right) d(E^2). \quad (3.10)$$

Это соотношение имеет ту же форму, что и (3.8), и условие (3.9), следовательно, принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{\epsilon_s}{8\pi} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial (E^2)} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{E^2}{4\pi} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right) \right].$$

Дифференцируя в последнем равенстве, находим

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{8\pi} \left(\epsilon_s + T \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right).$$

Интегрируя по E^2 , получаем плотность энергии

$$U = U_0(T) + \left(\epsilon_s + T \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right) \frac{E^2}{8\pi}, \quad (3.11)$$

где $U_0(T)$ не зависит от E^2 , но зависит от T и, таким образом, представляет собой энергию диэлектрика в отсутствие поля.

Теперь энтропия S может быть легко вычислена. Действительно, сравнивая соотношения (3.7) и (3.10) и используя выражение для энергии U (3.11), получаем

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U_0}{\partial T} + \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial^2 \epsilon_s}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial S}{\partial (E^2)} = \frac{1}{8\pi} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T},$$

или, интегрируя, имеем

$$S = S_0(T) + \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \frac{E^2}{8\pi}, \quad (3.12)$$

где $S_0(T)$ есть энтропия системы в отсутствие поля. Из равенства (3.3), наконец, получаем свободную энергию

$$F = F_0(T) + \frac{\epsilon_s E^2}{8\pi}, \quad (3.13)$$

где $F_0(T)$ — свободная энергия в отсутствие поля. Это доказывает утверждение, высказанное в начале настоящего параграфа.

Вышеприведенные выражения для U , S и F весьма поучительны. Так, соотношение (3.13) для свободной энергии показывает (по аналогии со смыслом F для газов), что электрическая энергия, получаемая при некотором изотермическом обратимом процессе, равна $\epsilon_s E^2/8\pi$.

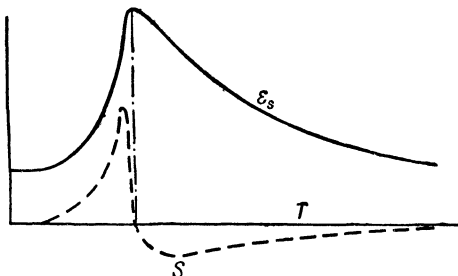
Из формулы (3.11) для энергии следует, что для таких веществ, как разбавленные дипольные газы, диэлектрическая проницаемость которых равна

$$\epsilon_s = \epsilon_0 + \frac{\text{const}}{T} \quad (3.14)$$

(ϵ_0 не зависит от температуры), изменение энергии, вызываемое полем, равно $\epsilon_0 E^2/8\pi$. Таким образом, в этом

случае часть ϵ_s , зависящая от температуры, не дает какого-либо вклада в энергию. Таким образом остаток $(\epsilon_s - \epsilon_0) E^2/8\pi$ свободной энергии за вычетом $\epsilon_0 E^2/8\pi$ полностью обусловлен изменением энтропии¹⁾.

Наконец, формула (3.12) показывает, что энтропия возрастает с увеличением напряженности поля, если $\partial\epsilon_s/\partial T$ положительна, и уменьшается, если эта величина



Фиг. 3. Схематическая температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s и изменения энтропии $S \sim \partial\epsilon_s/\partial T$, обусловленного поляризацией под действием поля.

Если $S > 0$, поле увеличивает неупорядоченность; если $S < 0$, поле увеличивает упорядоченность. Вблизи абсолютного нуля температуры вещество уже совершенно упорядочено. Поэтому $\partial\epsilon_s/\partial T$ не может быть отрицательна вблизи $T=0$.

отрицательна. Так как энтропия есть мера неупорядоченности молекул, то внешнее поле повышает степень упорядоченности в дипольных жидкостях и газах, для которых ϵ_s уменьшается с ростом T (фиг. 3). Это можно было ожидать, так как поле ориентирует некоторые из диполей, которые в отсутствие поля расположены хаотично. С другой стороны, в некоторых дипольных твердых телах ϵ_s возрастает с повышением T ; это означает, что внешнее поле увеличивает неупорядоченность. Это очень легко понять, если предположить, что в отсутствие поля диполи

¹⁾ Вблизи абсолютного нуля температуры это противоречит третьему закону термодинамики; следовательно, температурная зависимость типа (3.14) не может иметь места вблизи $T=0$.

находятся в хорошо упорядоченном состоянии, что может иметь место в твердых телах. Поле, поворачивая некоторые из диполей в различных направлениях, может, таким образом, лишь уменьшить существующую степень упорядоченности.

Б. Периодические поля

В общем случае зависящего от времени поля соответствующие расчеты являются весьма сложными. Однако легко рассмотреть диэлектрик в случае периодического поля и рассчитать среднюю за период энергию электрического поля, изотермически переходящую в тепло.

Средняя за период энергия \bar{U} диэлектрика не может измениться, поскольку температура поддерживается постоянной и электрическое поле E является периодическим. Таким образом, в соотношении (3.5) $dU = 0$ и интегрирование (3.5) по одному периоду дает

$$\int dQ = -\frac{1}{4\pi} \int E dD = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi/\omega} E \frac{\partial D}{\partial t} dt.$$

Количество тепла, выделяющегося в единице объема за единицу времени, т. е. мощность потерь L энергии электрического поля, поэтому равно

$$L = \frac{\omega}{8\pi^2} \int_0^{2\pi/\omega} E \frac{\partial D}{\partial t} dt.$$

Подставляя сюда E из (2.1) и D из (2.2) и (2.4), находим

$$L = \frac{\omega E_0^2}{8\pi^2} \int_0^{2\pi/\omega} \cos \omega t \left(\epsilon_1 \frac{\partial \cos \omega t}{\partial t} + \epsilon_2 \frac{\partial \sin \omega t}{\partial t} \right) dt,$$

или после интегрирования

$$L = \frac{\epsilon_2 E_0^2 \omega}{8\pi}. \quad (3.15)$$

Величину мощности потерь L можно выразить через сдвиг фаз φ [соотношение (2.5)] следующим образом:

$$L = \frac{\varepsilon_1 E_0^2 \omega}{8\pi} \operatorname{tg} \varphi. \quad (3.16)$$

В связи с этим φ обычно называют углом потерь.

Другой вывод формулы (3.15) дается в § 1 приложения А, п. 2. Связь ε_1 и ε_2 с оптическими константами материала обсуждается также в § 1 приложения А, п. 4.

СТАТИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ

§ 4. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе мы намерены рассчитать дипольный момент, индуцированный внешним полем в диэлектрике, исходя из его атомных и молекулярных характеристик. Тогда диэлектрическая проницаемость ϵ_s может быть получена с помощью соотношения (1.9).

В § 7 будет выведена формула, справедливая в общем случае, которая связывает статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s со структурными особенностями вещества. Однако вычисление точного значения ϵ_s и ее температурной зависимости обычно встречает большие математические трудности, и поэтому вводятся приближения двух типов.

Во-первых, диэлектрик, имеющий, вообще говоря, сложное строение, представляется с помощью простой модели. Во-вторых, вводятся математические приближения, которые применимы лишь в определенном интервале значений того или иного параметра (например, температуры). Следовательно, для того чтобы решить, применима ли некоторая приближенная формула к данному материалу, нужно выяснить: а) может ли принятая модель представлять данный материал и б) справедливы ли математические приближения для данного интервала изменения соответствующих параметров.

Диэлектрическое вещество можно рассматривать состоящим из элементарных зарядов e_i , причем

$$\sum_i e_i = 0, \quad (4.1)$$

если диэлектрик в целом электрически нейтрален. Электрический дипольный момент¹⁾ некоторого заряда e_i

¹⁾ Используются также термины: электрический момент, дипольный момент или, просто, момент.

относительно фиксированной точки определяется как вектор $e_i \mathbf{l}_i$, если \mathbf{l}_i — радиус-вектор, соединяющий фиксированную точку с точечным зарядом e_i и направленный в сторону заряда e_i . Полный дипольный момент всей системы равен векторной сумме моментов отдельных диполей $\sum e_i \mathbf{l}_i$. Эта величина не зависит от положения фиксированной точки, если алгебраическая сумма зарядов равна нулю. В самом деле, при использовании этого факта [см. (4.1)] дипольный момент относительно точки, находящейся на расстоянии \mathbf{b} от ранее фиксированной точки, равен

$$\sum e_i (\mathbf{l}_i + \mathbf{b}) = \sum e_i \mathbf{l}_i + \mathbf{b} \sum e_i = \sum e_i \mathbf{l}_i.$$

Теперь предположим, что в состоянии с наименьшей энергией (в основном состоянии) вещество не имеет дипольного момента. Тогда, если \mathbf{l}_{i0} есть вектор, определяющий положение заряда e_i в этом состоянии, то

$$\sum e_i \mathbf{l}_{i0} = 0. \quad (4.2)$$

Поэтому, если \mathbf{r}_i есть смещение заряда e_i относительно положения равновесия, соответствующего основному состоянию, то $\mathbf{l}_i = \mathbf{l}_{i0} + \mathbf{r}_i$. Тогда, используя соотношение (4.2), находим, что

$$\mathbf{M}(X) = \sum_i e_i \mathbf{l}_i = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \quad (4.3)$$

есть электрический дипольный момент вещества для данной совокупности смещений

$$X = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots), \quad (4.4)$$

которая сокращенно обозначена через X . Многие подобные совокупности X могут приводить, конечно, к одному и тому же дипольному моменту \mathbf{M} .

Очень часто полезно объединять некоторые из элементарных зарядов в группы, образующие атом, молекулу, единичную ячейку кристалла, или некоторую, большую группу. Пусть j -я группа такого типа содержит s элементарных зарядов $e_{j1}, e_{j2}, \dots, e_{jk}, \dots, e_{js}$, и пусть

$$\mathbf{x}_j = (\mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \mathbf{r}_{jk}, \dots, \mathbf{r}_{js}) \quad (4.5)$$

есть сокращенная запись совокупности всех смещений зарядов этой группы $\mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \mathbf{r}_{jk}, \dots, \mathbf{r}_{js}$. Тогда

$$\mathbf{m}(x_j) = \sum_{k=1}^s e_{jk} \mathbf{r}_{jk} \quad (4.6)$$

есть электрический дипольный момент этой j -й группы зарядов и

$$\mathbf{M}(X) = \sum_j \mathbf{m}(x_j), \quad (4.7)$$

где суммирование распространяется на все группы. Векторная сумма этих отдельных моментов $\mathbf{m}(x_j)$, таким образом, является полным моментом $\mathbf{M}(X)$. Наша задача состоит в том, чтобы найти средние смещения и, следовательно, средний электрический дипольный момент, которые возникают в диэлектрике под действием внешнего электрического поля.

Для формулировки некоторых предварительных соображений относительно средних вкладов определенных смещений в электрический момент рассмотрим два случая, каждый из которых характеризуется определенным типом смещения.

1) Смещенный заряд упруго связан с положением равновесия.

2) Заряд имеет несколько положений равновесия, каждое из которых он может занять с вероятностью, зависящей от напряженности внешнего поля.

Интерпретация случая «1» состоит в том, что при смещении заряда e , который несет частица с массой m , на расстояние \mathbf{r} возвращающая сила пропорциональна $-\mathbf{r}$ (знак минус указывает на то, что эта сила действует на частицу в направлении, противоположном смещению). Таким образом, если приложено постоянное электрическое поле \mathbf{f} , то

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\omega_0^2 \mathbf{r} + \frac{e}{m} \mathbf{f}, \quad (4.8)$$

где t — время, $\omega_0/2\pi$ — частота собственных колебаний частицы и $-m\omega_0^2 \mathbf{r}$ — возвращающая сила. Уравнение (4.8)

можно записать в виде

$$\frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) = -\omega_0^2 (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}), \quad (4.9)$$

где

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{e}{m\omega_0^2} \mathbf{f}, \quad (4.10)$$

и $d\bar{\mathbf{r}}/dt = 0$. Поэтому, заряд e совершает гармонические колебания около положения $\bar{\mathbf{r}}$, которое, таким образом, представляет собой среднее по времени смещение его; иначе говоря, если C и δ — константы, то

$$\mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}} + C \cos(\omega_0 t + \delta).$$

Поэтому средний электрический дипольный момент равен

$$e\bar{\mathbf{r}} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \mathbf{f}. \quad (4.11)$$

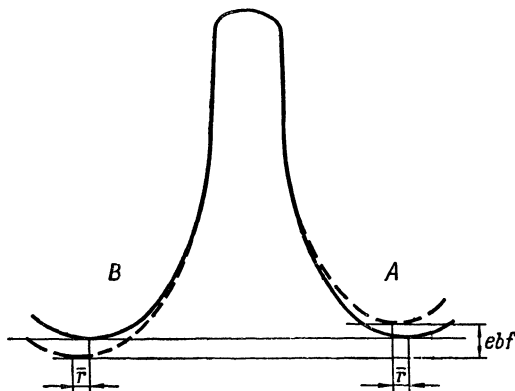
В качестве примера случая «2» рассмотрим частицу с зарядом e , имеющую два положения равновесия A и B , находящиеся на расстоянии \mathbf{b} . В отсутствие электрического поля частица имеет одинаковую энергию в обоих положениях равновесия. Представим себе частицу, движущуюся в потенциальном поле показанного на фиг. 4 типа. Находясь в равновесии с окружающими частицами, рассматриваемая частица будет испытывать колебания с энергией порядка kT около каждого положения ее равновесия (например, около положения A). Однако вследствие флуктуаций она сможет случайно получить энергию, достаточную для перехода над потенциальным барьером, отделяющим положение равновесия A от положения B . Поэтому в среднем за достаточно большое время частица будет находиться в положении A столько же времени, сколько и в положении B , т. е. вероятность нахождения ее в положении A или в положении B равна $1/2$.

Поле \mathbf{f} будет оказывать двоякое действие. Во-первых, как и в случае «1», положения равновесия сместятся на величину $\bar{\mathbf{r}}$, которую для простоты положим одинаковой в положениях A и B . Во-вторых, потенциальные энергии V_A и V_B данной частицы в двух положениях

равновесия изменятся вследствие взаимодействия внешнего поля и частицы, и будут различаться на $e(\mathbf{b} \cdot \mathbf{f})$, т. е.

$$V_A - V_B = e(\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}). \quad (4.12)$$

Поэтому частица будет в среднем находиться большее время вблизи положения B , чем вблизи положения A .



Ф и г. 4. Потенциальная энергия заряженной частицы с двумя положениями равновесия (A и B).

Штриховая кривая соответствует наличию внешнего поля \mathbf{f} .

Действительно, согласно статистической механике, вероятность того, что частица имеет энергию V , пропорциональна $\exp(-V/kT)$; тогда величины

$$p_A = \frac{\exp\left(-\frac{V_A}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{V_A}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{V_B}{kT}\right)},$$

$$p_B = \frac{\exp\left(-\frac{V_B}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{V_A}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{V_B}{kT}\right)} \quad (4.13)$$

будут представлять собой вероятности нахождения частицы в положениях A и B соответственно. Они нормированы

так, что

$$p_A + p_B = 1, \quad (4.14)$$

поскольку в согласии с физическими условиями частица должна находиться в одном из двух положений. Таким образом, из (4.13) и (4.12) имеем

$$p_B - p_A = \frac{\exp \left[\frac{e(\mathbf{b} \cdot \mathbf{f})}{kT} \right] - 1}{\exp \left[\frac{e(\mathbf{b} \cdot \mathbf{f})}{kT} \right] + 1} > 0. \quad (4.15)$$

Из определения вероятностей p_A и p_B следует, что, если рассматривается состояние системы за большой промежуток времени t_1 , то время нахождения частицы в положении A будет равно [при учете (4.14)]

$$p_A t_1 = \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} (p_B - p_A) \right] t_1,$$

а в положении B

$$p_B t_1 = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} (p_B - p_A) \right] t_1.$$

Таким образом, частица оказывается смещенной на расстояние \mathbf{b} в направлении от положения A к положению B в течение доли $\frac{1}{2} (p_B - p_A)$ времени t_1 . Итак, средний индуцированный полем электрический момент, равен

$$\frac{1}{2} e \mathbf{b} (p_B - p_A). \quad (4.16)$$

Следовательно, если θ —угол между \mathbf{b} и \mathbf{f} , то проекция индуцированного электрического момента на направление поля при учете (4.16) и (4.15) оказывается равной

$$\frac{1}{2} e b \cos \theta \frac{\exp (e b f \cos \theta / k T) - 1}{\exp (e b f \cos \theta / k T) + 1}. \quad (4.17)$$

В большинстве случаев можно считать, что

$$e b f \ll k T. \quad (4.18)$$

Действительно, полагая $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE, $f = 300$ в/см = = 1CGSE, $b = 10^{-8}$ см (примерно равно расстоянию между

соседними атомами в молекуле) и $T = 300^\circ\text{K}$ (комнатная температура), получаем

$$\frac{ebf}{kT} \approx \frac{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-8} \cdot 1}{1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 10^{-4}. \quad (4.19)$$

Разлагая выражение (4.17) в ряд по малому параметру ebf/kT , находим средний индуцированный электрический момент в направлении поля

$$\left(\frac{1}{2}eb\right)^2 \cos^2 \theta \left(\frac{f}{kT}\right) + e\bar{r}, \quad (4.20)$$

где $e\bar{r}$ — электрический момент, подобный рассмотренному в случае «1», который прибавляется для учета упругого смещения.

Часто два заряда $+e$ и $-e$ сильно связаны, образуя электрический диполь $\mu = ed$, где d — расстояние между зарядами. Тогда в указанном выше случае «2» получается тот же результат, что и для диполя с моментом μ , имеющим два положения равновесия с противоположными направлениями дипольного момента, но с одинаковой энергией в отсутствие поля. В поле с напряженностью f энергия взаимодействия между диполем и полем равна

$$-(\mu \cdot f), \quad (4.21)$$

так что $2\mu f \cos \theta$ есть разность энергий в двух указанных выше положениях равновесия, если θ — угол между μ и f . Это выражение эквивалентно (4.12), если

$$\mu = \frac{1}{2}eb. \quad (4.22)$$

Другими словами, случай «2» переходит в рассматриваемый случай диполя μ , если поместить неподвижный заряд $-e$ в точку, находящуюся посередине между положениями A и B . Очевидно, что индуцированный момент должен быть одинаковым в обоих случаях, поскольку заряд $-e$ неподвижен, а его расстояние от A и от B равно $1/2b$ и, следовательно, дипольный момент μ соответствует формуле (4.22). Подставляя выражение (4.22) для μ в (4.20), получаем индуцированный дипольный момент

в направлении поля

$$\frac{\mu^2 \cos^2 \theta}{kT} f + e\vec{r}. \quad (4.23)$$

В противоположность случаю «1» электрический дипольный момент теперь зависит от температуры. В соответствии с соотношением (1.9) вещество, состоящее из большого числа таких диполей, будет иметь диэлектрическую проницаемость, зависящую от температуры, в отличие от веществ, в которых заряды связаны упруго. Согласно формуле (3.12), это означает, что в случае «2» энтропия вещества уменьшается под действием поля. Это, очевидно, объясняется тем, что поле увеличивает долю p_B диполей, направленных по полю, по сравнению с долей p_A диполей, направленных против поля, приводя, таким образом, к состоянию с меньшей степенью неупорядоченности (т. е. с меньшей энтропией), чем состояние полного неупорядоченности, при котором $p_B = p_A$.

Различие между действием поля в случаях «1» и «2» надо хорошо понять, поскольку оно существенно для всей теории диэлектрической проницаемости. В случае «1» поле действует на упруго связанный заряд, смещая его положение равновесия. В случае «2» это действие поля дает такой же вклад, что и в случае «1», который обозначен $e\vec{r}$ в выражениях (4.20) и (4.23). Однако было бы неправильно полагать, что указанное действие поля приводит к повороту диполя из одного положения равновесия в другое. Этот поворот вызывается полем, но не непосредственно, а путем незначительного изменения вероятности поворота диполя из одного положения равновесия в другое. Более детально указанный вопрос будет рассмотрен в § 9, где будут рассмотрены динамические свойства рассмотренной здесь модели.

Следует также иметь в виду, что хотя упруго смещается каждый заряд (случай «1»), доля диполей, которые поворачиваются под действием поля с напряженностью разумной величины (случай «2»), очень мала. Эта доля, равная $\frac{1}{2}(p_B - p_A)$, согласно (4.15), (4.18) и (4.19), составляет по порядку величины 10^{-4} в поле с напряженностью 300 в/см. Даже при напряженности поля 100 000 в/см ориентируется лишь около 2% всех диполей.

§ 5. ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В диэлектрике следует различать два существенно различных типа сил взаимодействия. Силы химических связей, силы Ван-дер-Ваальса, силы отталкивания и другие имеют такой малый радиус действия, что обычно нужно учитывать лишь взаимодействие между ближайшими соседями. По сравнению с этими силами, силы дипольного взаимодействия действуют на очень больших расстояниях. Это можно легко показать следующим образом.

Как показано выше (см. § 4), поляризованный диэлектрик может рассматриваться как совокупность малых областей, каждая из которых имеет определенный дипольный момент, и полный дипольный момент тела есть векторная сумма моментов этих отдельных областей. Далее, из макроскопической теории известно, что энергия единицы объема макроскопического образца зависит от его формы (см. § 2 приложения А, п. 3). Это означает, что взаимодействие между диполями должно учитываться даже при макроскопических расстояниях, и иллюстрирует важное значение сил дипольного взаимодействия.

Вследствие дальнегодействующего характера дипольных сил точный расчет взаимодействия данного конкретного диполя со всеми другими диполями образца диэлектрика является очень сложным. Однако можно применить очень хорошую аппроксимацию, заменяя диполи, находящиеся от данного диполя на расстоянии, большем некоторого определенного расстояния a_m ¹⁾, некоторой сплошной средой, обладающей макроскопическими диэлектрическими свойствами образца.

Таким образом, диполь, для которого вычисляется взаимодействие с остальными диполями образца, можно считать находящимся в центре сферы радиуса a_m , содержащей некоторое число дискретных частиц, вне которой имеется непрерывная среда. Чтобы это приближение было хорошим, необходимо, чтобы диэлектрические свойства области внутри сферы приближались к диэлектрическим свойствам макроскопического образца, т. е. сфера

¹⁾ Индекс m означает, что эта величина носит макроскопический характер.

должна содержать достаточно большое число молекул с тем, чтобы флуктуации были очень малы.

Таким образом, мы приходим к методу Лоренца [46] для рассмотрения дипольного взаимодействия: в макроскопическом образце выделяется микроскопическая сферическая область, которая, однако, является достаточно большой, чтобы обладать теми же диэлектрическими свойствами, что и макроскопический образец.

Взаимодействие диполей внутри сферической области можно тогда рассчитать точно¹⁾. Однако для расчета их взаимодействия с остальной частью образца последняя должна рассматриваться как сплошная среда. Для иллюстрации этого метода мы используем очень простую модель, а именно кубическую решетку «атомов», линейные размеры которых очень малы по сравнению с постоянной решетки. Каждый атом состоит из положительного заряда $+e$, который жестко связан с узлом решетки, и отрицательного заряда $-e$, который связан с узлом упруго. Сила, действующая на отрицательный заряд при его смещении, когда все остальные заряды остаются в своих положениях равновесия, будет называться возвращающей силой. Если другие заряды также смещены, то на рассматриваемый заряд будет действовать дополнительная сила, обусловленная изменением взаимодействия между зарядами. Предположим, что существует только электростатическое взаимодействие и, в частности, отсутствуют короткодействующие силы. Кроме того, будем считать, что температура настолько близка к абсолютному нулю ($T = 0$), что тепловыми колебаниями можно пренебречь.

При этих предположениях макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} в диэлектрике вызывает одинаковое смещение всех отрицательных зарядов, например, на величину $\bar{\mathbf{r}}$; при смещении каждого заряда образуется диполь с моментом

$$\mathbf{m} = (-e)\bar{\mathbf{r}}. \quad (5.1)$$

Поле \mathbf{f} , действующее на заряд и смещающее его в направлении против возвращающей силы, часто называется

¹⁾ Это можно сделать, если только известна конфигурация всех диполей. Реальный диэлектрик приходится заменять моделью.— *Прим. перев.*

локальным полем или внутренним полем; оно отличается от макроскопического поля \mathbf{E} . Таким образом, если обозначить возвращающую силу через $-c^2\mathbf{r}$, то

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{(-e)}{c^2} \mathbf{f},$$

и, следовательно, согласно (5.1),

$$\mathbf{m} = \frac{e^2}{c^2} \mathbf{f}. \quad (5.2)$$

Для вычисления \mathbf{f} по методу Лоренца источники внутреннего поля \mathbf{f} следует разделить на две группы: источники, находящиеся внутри сферической области, и источники вне ее, которые соответственно дают вклады \mathbf{f}_i и \mathbf{f}_e в напряженность поля \mathbf{f}

$$\mathbf{f} = \widehat{\mathbf{f}}_i + \mathbf{f}_e. \quad (5.3)$$

Так как все индуцированные диполи одинаковы, то поле \mathbf{f} должно быть одинаковым во всех узлах решетки. Поэтому для нахождения \mathbf{f}_i рассмотрим диполь, находящийся в центре сферической области, и вычислим его энергию взаимодействия I со всеми другими диполями сферической области. Эта энергия зависит от \bar{r} и

$$(-e) \mathbf{f}_i = -\text{grad } I(\bar{r}). \quad [(5.4)$$

Для вычисления этой энергии взаимодействия I предположим, что поле достаточно слабо, и поэтому \bar{r} очень мало по сравнению с постоянной решетки a_0 . Тогда каждый диполь с моментом \mathbf{m} можно рассматривать как точечный диполь. Энергия электростатического взаимодействия между двумя параллельными диполями с равными дипольными моментами равна

$$\frac{m^2}{l^3} (1 - 3 \cos^2 \psi), \quad (5.5)$$

где l — расстояние между диполями и ψ — угол между \mathbf{l} и \mathbf{m} . Пусть для простоты момент \mathbf{m} параллелен кристаллографической оси, направленной, например, по оси z . Тогда три компоненты I имеют вид

$$X = na_0, \quad Y = pa_0, \quad Z = qa_0,$$

где n, p, q — положительные или отрицательные целые числа. Так как $\cos\psi = Z/l$, то полная энергия взаимодействия получается из выражения (5.5) путем суммирования по всем узлам решетки:

$$I = m^2 \sum \frac{l^2 - 3Z^2}{l^5} = \frac{m^2}{a_0^3} \sum_{n, p, q} \frac{n^2 + p^2 - 2q^2}{(n^2 + p^2 + q^2)^{5/2}}.$$

Теперь для каждого набора из трех значений n, p, q , например, для $n = n_0, p = p_0, q = q_0$, еще два других могут быть получены циклической перестановкой, а именно: $n = p_0, p = q_0, q = n_0$ и $n = q_0, p = n_0, q = p_0$. Поэтому три члена в вышеприведенной сумме, соответствующие этим трем наборам n, p, q , взаимно уничтожаются и, следовательно, $I = 0$. Таким образом, используя равенство (5.4), получаем

$$\boxed{f_i = 0.} \quad (5.6)$$

Вклад (f_e) диполей, находящихся вне сферы, в локальное поле может быть вычислен макроскопически. Этот вклад представляет собой электрическое поле внутри сферической области, обусловленное всеми источниками, за исключением поляризации внутри сферы. Чтобы ясно понять это, следует вспомнить, что макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} создается частично истинными зарядами вне образца (или на его поверхности) и частично — поляризацией \mathbf{P} диэлектрика, которая действует в противоположном направлении. Чтобы получить f_e , нужно исключить вклад в \mathbf{E} , обусловленный сферической областью. Поэтому, если \mathbf{E}_s — вклад поляризации сферической области в макроскопическое поле \mathbf{E} , то

$$\mathbf{f}_e = \mathbf{E} - \mathbf{E}_s. \quad (5.7)$$

Но определению «собственное» поле \mathbf{E}_s есть поле внутри сферического образца с постоянной поляризацией \mathbf{P} . Его направление противоположно направлению поляризации \mathbf{P} . Простой расчет [см. приложение А, § 2, формула (A2.24)] показывает, что

$$\mathbf{E}_s = -\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (5.8)$$

Поэтому, используя равенства (5.3), (5.6) – (5.8) и (4.9), получаем

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_e = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} = \frac{\epsilon_s + 2}{3} \mathbf{E}. \quad (5.9)$$

Следует заметить, что полученное выражение для \mathbf{f} не зависит от размеров сферической области. Это значит, что вклад любого однородно поляризованного сферического слоя в поле внутри неё равен нулю. Другими словами, взаимодействие между таким слоем и диполем, находящимся внутри него, отсутствует. Это согласуется с приведенным выше результатом (5.6), полученным при детальном рассмотрении диполь-дипольного взаимодействия. Настоящая модель была выбрана именно с таким расчетом, чтобы макроскопическое и микроскопическое рассмотрения были идентичными. Такой результат, конечно, мог быть получен только при предположении, что короткодействующие силы полностью отсутствуют. Наличие таких сил должно изменить величину \mathbf{f}_i , но не может изменить наш результат для \mathbf{f}_e .

Из того факта, что энергия взаимодействия диполей внутри сферической области равна нулю, вытекает следующее: если сферический образец внесен в однородное поле \mathbf{E}_0 в вакууме, то это поле \mathbf{E}_0 является локальным полем, действующим на каждый диполь. Действительно, из электростатики следует, что поле внутри сферического диэлектрического образца с диэлектрической проницаемостью ϵ_s равно $\mathbf{E} = 3\mathbf{E}_0 / (\epsilon_s + 2)$ [см. приложение А, § 2, формула (A2.16)]; следовательно, учитывая (5.9), получаем, что $\mathbf{f} = \mathbf{E}_0$.

Приведенная выше формула (5.9) может быть выведена и другим методом, предложенным Онзагером [59]; этот метод может быть обобщен и будет использован на более поздней стадии развития общей теории.

Читатель, однако, должен иметь в виду, что в работе Онзагера сферическая область содержит лишь одну-единственную дипольную молекулу. Это, конечно, встречает возражения, поскольку такая сферическая область явно недостаточно велика, чтобы иметь те же свойства, что и макроскопический образец. Однако, в нашем расчете по методу Онзагера сферическая область принята доста-

точно большой с тем, чтобы можно было применять макроскопический метод рассмотрения части образца, лежащей вне сферы.

Теперь рассмотрим однородно поляризованную сферическую область, имеющую дипольный момент $\mathbf{M} = \mathbf{P}V$ (V —объем области), в отсутствие макроскопического поля. Электрическое поле внутри сферической области является «собственным» полем \mathbf{E}_s [формула (5.8)], если остальная часть образца исключена из рассмотрения. С другой стороны, если сферическая область находится внутри образца, то имеет место определенное взаимодействие поляризованной сферы и окружающих ее молекул, которое изменяет поле внутри сферической области. Разность между этим измененным полем и полем \mathbf{E}_s называется реактивным полем \mathbf{R} , которое, как показано в § 2 приложения А [формула (A2.18)], равно

$$\mathbf{R} = \frac{2(\epsilon_s - 1)\mathbf{M}}{(2\epsilon_s + 1)a_m^3} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \frac{4\pi\mathbf{M}}{V} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} 4\pi\mathbf{P}. \quad (5.10)$$

Таким образом, \mathbf{R} есть поле, создаваемое внутри сферической области радиуса a_m ее окружением, если последнее поляризовано зарядами сферической области. Если теперь в образце создано макроскопическое поле \mathbf{E} без изменения момента \mathbf{M} сферы, то поле внутри сферы будет увеличено на величину дополнительного поля — поля полости \mathbf{G} [см. приложение А, § 2, формула (A2.15)]

$$\mathbf{G} = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \mathbf{E}. \quad (5.11)$$

Таким образом, полное поле внутри сферы, обусловленное внешними источниками, есть

$$\mathbf{f}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R} = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \mathbf{E} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} 4\pi\mathbf{P}. \quad (5.12)$$

Это выражение справедливо при любом значении \mathbf{P} . В нашем частном случае, если вместо \mathbf{P} подставить в (5.12) его выражение из равенства $4\pi\mathbf{P} = (\epsilon_s - 1)\mathbf{E}$ (см. § 1), то правая часть (5.12) совпадает с формулой (5.9).

Наконец, чтобы вычислить ϵ_s , подставим в (5.2) значение \mathbf{f} из формулы (5.9). Тогда поляризация \mathbf{P} будет

равна

$$\mathbf{P} = N_0 \mathbf{m} = \frac{\epsilon_s + 2}{3} \frac{e^2}{c^2} N_0 \mathbf{E},$$

где N_0 — число частиц в единице объема. Следовательно, используя соотношение (4.9), получаем формулу

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{e^2}{c^2}, \quad (5.13)$$

которая обычно известна, как формула Клаузиуса—Мосотти (см. [6, 53]). Вышеприведенный вывод этой формулы является точным, за исключением предположения, что $\bar{\mathbf{g}}$ является малой величиной. Однако необходимо отметить, что изменение ϵ_s при возрастании $\bar{\mathbf{g}}$ означает по существу проявление зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности поля (так как изменение величины $\bar{\mathbf{g}}$ зависит только от напряженности поля), которой мы здесь не интересуемся.

Это значит, что формула (5.13) справедлива для предельного случая, в котором диэлектрическая проницаемость не зависит от поля. Однако читатель должен отдавать себе отчет в том, что этот вывод справедлив лишь для принятой выше модели; имеется лишь небольшое количество веществ, которые могли бы быть представлены этой моделью, хотя для простых неполярных веществ формула (5.13) часто является хорошим приближением.

§ 6. ДИПОЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ В ГАЗАХ И РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Молекулы могут быть разделены на два класса: полярные и неполярные, соответственно тому, имеют они электрический момент в низшем энергетическом состоянии (основном состоянии) или не имеют. Вообще, легко определить класс, к которому принадлежат молекулы, поскольку неполярные молекулы должны иметь центр симметрии, определяемый так, что распределение зарядов вдоль (или вблизи) любой прямой линии, проходящей через этот центр, должно быть симметрично относительно центра. Таким образом, двухатомная молекула является поляр-

ной, если два ее атома неодинаковы. Например, молекулы HCl , CO являются полярными, а молекулы H_2 , O_2 — неполярными. Трехатомные молекулы типа AB_2 , где А и В представляют собой различные атомы, являются полярными, если только ядра этих атомов не лежат на прямой линии так, что ядро атома А находится посередине между ядрами атомов В. Примерами могут служить треугольные полярные молекулы H_2O и линейные неполярные молекулы CO_2 . Молекула C_6H_6 есть более сложная неполярная молекула, образующая плоский шестиугольник, центр которого является центром симметрии. Замещение одного атома Н на атом другого типа, например на атом Cl, приводит к полярной молекуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Моменты молекулярных диполей обычно равны по порядку величины произведению элементарного заряда ($\sim 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE) на смещение, равное $(1/4) \cdot 10^{-8}$ см, т. е. около 10^{-18} CGSE. Часто дипольные моменты выражаются в дебаях; причем 1 дебай $= 10^{-18}$ CGSE.

Дебай один из первых понял важность исследования дипольных моментов для изучения строения молекул [10]. В настоящей книге, однако, мы не намерены давать подробное обсуждение структуры молекул. В этом параграфе мы ставим своей целью определить свойства диэлектрических веществ, состоящих из молекул, которые имеют постоянные дипольные моменты. Наша модель такой молекулы, находящейся в вакууме и свободной от влияния возмущений, представляет собой диполь с моментом μ_p .

Наряду с поступательным движением свободная молекула может совершать колебательное и вращательное движения. Однако будет предполагаться, если не оговаривается противное, что эти движения не изменяют среднего значения дипольного момента. В сложной молекуле внутримолекулярное вращение дипольных групп может привести к значительным изменениям дипольного момента молекулы в целом (см. [45]). Такие моменты в настоящей книге рассматриваться не будут.

Постоянное электрическое поле \mathbf{f} будет оказывать влияние на молекулу в двух отношениях. Во-первых, оно будет возмущать свободное вращение диполя и, во-вторых, оно будет индуцировать дипольный момент, рав-

ный $\alpha \mathbf{f}$, вследствие упругого смещения атомных электронов относительно соответствующих ядер и, в меньшей мере, вследствие упругого смещения ядер относительно друг друга. Полный момент молекулы, таким образом, равен

$$\mathbf{m} = \mu_0 + \alpha \mathbf{f}. \quad (6.1)$$

Величина α имеет размерность объема и называется *поляризуемостью* молекулы. В анизотропных молекулах (т. е. молекулах, имеющих разные поляризуемости вдоль различных осей) индуцируемый момент не всегда совпадает по направлению с полем \mathbf{f} ; в этом случае поляризуемость α является не скалярной, а тензорной величиной.

Среднее значение поляризуемости ($\bar{\alpha}$), полученное с учетом того, что молекула может иметь всевозможные направления относительно поля, является, однако, скаляром. Допуская, что поляризуемость молекулы полностью обусловлена электронами, α можно определить по показателю преломления n . Согласно известному соотношению Максвелла, n^2 есть диэлектрическая проницаемость при оптических частотах, при которых отсутствует вклад полярных молекул, так как время, необходимое для установления равновесия диполей при наличии поля, много больше периода изменения поля. Ниже будет показано, что для изотропных молекул формула Клаузиуса—Мосотти приближенно применима и что

$$\alpha = a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (6.2)$$

где a — радиус сферы, которая в среднем содержит одну молекулу.

Г а з ы

Перейдем теперь к вычислению диэлектрической проницаемости ϵ_s газа, состоящего из дипольных молекул. Для простоты вычислений предположим, что плотность газа настолько низка, что энергия дипольного взаимодействия мала по сравнению с тепловой энергией ($\approx kT$ на одну молекулу) и поэтому ею можно пренебречь.

Согласно § 5, энергия дипольного взаимодействия оказывается порядка $\mu_0^2/l^3 \approx \mu_0^2 N_0$, где N_0 — число молекул

в единице объема. Таким образом, будем предполагать, что

$$\mu_v^2 N_0 \ll kT. \quad (6.3)$$

Это упрощение расчета ϵ_s существенно, поскольку оно означает, что локальное поле \mathbf{f} , действующее на диполь, полностью обусловлено лишь внешними источниками, т. е. $\mathbf{f} = \mathbf{D} = \epsilon_s \mathbf{E}$ (см. § 1). Итак, если N_0 мало, то $\epsilon_s - 1$ должно быть также мало, так что дальнейшее предположение

$$\epsilon_s - 1 \ll 1 \quad (6.4)$$

приводит к соотношению

$$\mathbf{f} = \mathbf{E}. \quad (6.5)$$

Ниже будет показано, что неравенство (6.4) следует из условия (6.3).

Для вычисления электрического момента \mathbf{M} газа мы используем тот факт (§ 4), что \mathbf{M} равен векторной сумме моментов \mathbf{m} всех N молекул. Так как, с другой стороны, среднее по времени значение $\overline{\mathbf{m}}$ момента \mathbf{m} одинаково для всех молекул, то

$$\mathbf{M} = N\overline{\mathbf{m}}. \quad (6.6)$$

Таким образом, из (1.9) следует

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi N_0 \frac{\overline{m}}{E} \quad (6.7)$$

где, согласно равенств (6.1) и (6.5),

$$\overline{\mathbf{m}} = \overline{\boldsymbol{\mu}}_v + \overline{\alpha} \mathbf{E}. \quad (6.8)$$

В этом выражении первый член представляет собой среднее значение собственного момента, а второй — средний индуцированный момент на одну молекулу. Вычисление $\overline{\mathbf{m}}$ аналогично расчету, приведенному в случае «2», § 4. Однако в настоящем случае вместо двух возможных направлений, как это имело место в § 4, диполь обладает целым континуумом возможных направлений. Как и в § 4, поведение диполя может быть рассмотрено на основе статистической механики без исследования влияния поля \mathbf{E}

на динамические свойства диполя. Таким образом, поскольку энергия диполя в поле равна $-E\mu_v \cos \theta$, вероятность того, что направление момента μ_v составляет с направлением поля E угол, лежащий между θ и $\theta + d\theta$, согласно статистической механике, при условии, что достигнуто тепловое равновесие, равна

$$\frac{\exp(E\mu_v \cos \theta/kT) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(E\mu_v \cos \theta/kT) \sin \theta d\theta}. \quad (6.9)$$

(Здесь $2\pi \sin \theta d\theta$ — элемент телесного угла между θ и $\theta + d\theta$.) В настоящем параграфе при рассмотрении статических свойств во всех случаях будет предполагаться, что достигается тепловое равновесие.

При оценке выражения (6.9), как и в случае (4.18), мы предположим, что напряженность поля достаточно мала и выполняется неравенство

$$\frac{\mu_v E}{kT} \ll 1. \quad (6.10)$$

Тогда, разлагая выражение (6.9) в ряд по малому параметру $\mu_v E/kT$ и сохраняя лишь члены первого порядка малости, получаем среднее значение ¹⁾ $\cos \theta$:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{E\mu_v \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{E\mu_v \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta} = \frac{\mu_v E}{3kT}. \quad (6.11)$$

Аналогично этому можно найти, что компоненты μ_{vz} перпендикулярные полю E , равны нулю, так что средний

¹⁾ Вводя новую переменную $x = \cos \theta$ и обозначая $\gamma = \mu_v E/kT \ll 1$, получаем

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{-1}^{+1} x \exp(\gamma x) dx}{\int_{-1}^{+1} \exp(\gamma x) dx} \approx \frac{\int_{-1}^{+1} (x + \gamma x^2) dx}{\int_{-1}^{+1} dx} = \frac{0 + 2\gamma/3}{2} = \frac{\gamma}{3}.$$

момент $\bar{\mu}_v$ молекулы есть вектор, имеющий тоже направление, что и \mathbf{E} , по абсолютной величине равный $\mu_v = \mu_v \cos \theta$, т. е.

$$\bar{\mu}_v = \frac{\mu_v^2}{3kT} \mathbf{E}. \quad (6.12)$$

Поэтому, используя формулы (6.7) и (6.8), получаем

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} + 4\pi\bar{\alpha}N_0, \quad (6.13)$$

если $\varepsilon_s - 1 \ll 1$, или, вводя диэлектрическую проницаемость,

$$\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi\bar{\alpha}N_0 \quad (6.14)$$

при столь высоких частотах, что диполи не успевают достигнуть равновесия, получим

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT}, \quad (6.15)$$

если $\varepsilon_s - 1 \ll 1$.

В согласии с выводами § 4 дипольный вклад в ε_s зависит от температуры в отличие от неполярного вклада ε_∞ . Измерение температурной зависимости ε_s , таким образом, дает возможность выделить дипольный вклад $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ и, следовательно, определить μ_v (пример см. в § 16).

Разбавленные растворы

Вышеприведенное рассмотрение наводит на мысль о том, что формула, подобная формуле (6.15), могла бы быть справедливой для разбавленных растворов дипольных молекул в неполярной жидкости, имеющей диэлектрическую проницаемость ε_0 (не зависящую от температуры). При достаточно малых концентрациях взаимодействием между диполями снова можно пренебречь. Так, при замене неравенства (6.4) неравенством

$$\varepsilon_s - \varepsilon_0 \ll 1 \quad (6.16)$$

равенство (6.5) остается справедливым, как и раньше, приводя к формуле (6.11), поскольку в жидкости в от-

существование внешнего поля все направления диполей равновероятны. Кроме того, если ϵ_∞ снова представляет собой неполярный вклад в ϵ_s , то $(\epsilon_\infty - 1)E/4\pi$ соответствует недипольной части электрического момента раствора, приходящегося на единицу объема. Так как $[(\epsilon_s - 1)/4\pi]E$ есть полный момент, то $[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/4\pi]E$ вследствие аддитивности моментов есть, как и раньше, дипольный вклад в полный момент.

Предполагая, что диполи являются жесткими, т. е., что $\alpha = 0$, из формулы (6.15) получаем $\epsilon_\infty \approx \epsilon_0$. В действительности, молекулярный диполь не является жестким и может поляризоваться. В растворе это приводит к изменению эффективного дипольного момента молекулы, как было указано разными авторами (Вейгль [86], Франк [14], Хигази [33], Франк и Саттон [17]); эти авторы рассматривают также другие эффекты, которые могут привести к изменению эффективного дипольного момента, когда молекула несферична или имеет большой квадрупольный момент). Диполь поляризует окружение, которое в свою очередь создает «реактивное» поле в том месте, где находится диполь. Это поле поляризует молекулу и, таким образом, изменяет ее дипольный момент. Поэтому, если результирующий момент, который имеет молекула в растворе, определить как «внутренний момент» μ_i , то «реактивное» поле будет пропорционально μ_i , т. е. может быть положено равным $g\mu_i$. Поэтому в отсутствие внешнего поля, используя равенства $\mathbf{f} = g\mu_i$ и $\mathbf{m} = \mu_i$, получаем из (6.1)

$$\mu_i = \mu_v + \alpha g \mu_i, \quad (6.17)$$

или

$$\mu_i = \frac{\mu_v}{1 - \alpha g}. \quad (6.18)$$

Количественный расчет реактивного поля, и следовательно, μ_i встречает большие трудности, за исключением, однако, случая сферических молекул.

Из вышеизложенного следует, что если в растворе существует поле E , созданное внешними источниками, то результирующее поле, действующее на молекулу в растворе, будет отличаться от E . Дипольный момент μ_i молекулы в растворе будет также отличаться от дипольного

момента молекулы в вакууме (μ_v). Чтобы учесть эти оба обстоятельства при расчете диэлектрической проницаемости раствора, мы можем рассматривать диполь двумя методами. Согласно первому мы можем подсчитать поле, действующее на «внутренний момент» μ_i . Результат будет зависеть, конечно, от формы выбранной нами модели молекулы. Согласно второму методу подсчитаем взаимодействие между полем полярной молекулы в растворе, окружающем ее, и приложенным полем E . Такое же поле полярной молекулы может создаваться также и в случае жесткого диполя, имеющего в вакууме определенный дипольный момент μ_e , который мы назовем «внешним моментом» молекулы¹⁾. Поэтому раствор как совокупность жестких диполей μ_e может в принципе иметь такую же диэлектрическую проницаемость, что и раствор, который мы в действительности рассматриваем.

Первый метод будет использован ниже при выводе формулы Онзагера. Здесь же выбран второй метод, поскольку он дает возможность воспользоваться выводом для газов, чтобы определить диэлектрическую проницаемость ϵ_s раствора, т. е. использовать формулу (6.15), заменяя μ_v на μ_e . Таким образом, при учете равенства (6.18), получаем

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{4\pi\mu_e^2 N_0}{3kT} = \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} \left(\frac{\mu_e/\mu_i}{1-\alpha_g} \right)^2, \quad (6.19)$$

если

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty \ll 1 \quad \text{и} \quad \epsilon_\infty - \epsilon_0 \ll 1.$$

Здесь отношение μ_e/μ_i внешнего момента к внутреннему зависит от формы молекулы. Для сферических молекул, согласно определениям μ_e и μ_i , внутренний момент μ_i совпадает с моментом сферы внутри диэлектрика, в центре которой помещен диполь с моментом μ_e . Обычные электростатические расчеты показывают, что в этом случае [см. приложение А, § 2, формула (A2.31)]

$$\mu_e = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \mu_i, \quad (6.20)$$

¹⁾ См. обсуждение дипольных моментов в § 2 приложения А, п. 2.

и если a —радиус молекулы [см. приложение А, § 2, формула (A2.19)], то

$$g = \frac{2(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \frac{1}{a^3}. \quad (6.21)$$

Далее, если поляризуемость изотропна и обусловлена главным образом смещением электронов, то соотношение (6.2) справедливо при условии, что n —показатель преломления чистой жидкости, состоящей из дипольных молекул. Тогда из формулы (6.18) при использовании (6.21) и (6.2) находим, что внутренний момент сферической молекулы равен

$$\mu_i = \left(\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \right) \mu_v \quad (6.22)$$

и, подставляя выражение (6.22) для μ_i в соотношение (6.20), получаем также внешний момент сферической молекулы

$$\mu_e = \frac{\epsilon_s (n^2 + 2)}{2\epsilon_s + n^2} \mu_v. \quad (6.23)$$

Диэлектрическую проницаемость ϵ_s в этом случае [см. соотношение (6.19)] можно найти, если в правой части (6.23) заменить ϵ_s на ϵ_0 , поскольку, согласно (6.16), $\epsilon_s - \epsilon_0 \ll 1$; тогда получим

$$\begin{aligned} \epsilon_s - \epsilon_\infty &= \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} \left[\frac{\epsilon_0 (n^2 + 2)}{2\epsilon_0 + n^2} \right]^2 = \\ &= \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \left[1 - \frac{2(\epsilon_0 - 1)(\epsilon_0 - n^2)}{(2\epsilon_0 + n^2)(\epsilon_0 + 2)} \right]^2 \end{aligned} \quad (6.24)$$

для сферических молекул и при $\epsilon_s - \epsilon_\infty \ll 1$.

В некоторых случаях мы можем ожидать, что рассматриваемое приближение сферических молекул даст правильный порядок величины для отклонения от единицы отношения дипольного момента в вакууме к дипольному моменту в растворе; но мы не можем ожидать, что получим более точный результат.

Формула Онзагера

Для случая сферических молекул Онзагер [59] показал, что в приближенных расчетах диэлектрической проницаемости можно продвинуться вперед еще на один шаг. Не будем теперь полностью пренебрегать взаимодействием между молекулами, но учтем одну его компоненту — дальнедействующее дипольное взаимодействие. В связи с этим сделаем следующие допущения:

а) Молекула занимает сферу радиуса a и ее поляризуемость изотропна.

б) Энергия короткодействующего взаимодействия пренебрежимо мала (т. е. значительно меньше kT на одну молекулу).

Допущение «б» означает, что окружение молекулы рассматривается как макроскопическая среда с диэлектрической проницаемостью ϵ_s , так как учитываются только дальнедействующие силы. Можно оценить область применимости этого метода [26]; однако это будет сделано позже при выводе более общей формулы Кирквуда (§ 8).

При вышеуказанных допущениях вклад отдельной молекулы в диэлектрическую проницаемость ϵ_s можно подсчитать единым методом как для чистой жидкости, так и для смеси. В обоих случаях локальное поле f , действующее на молекулу, есть поле внутри полости радиуса a , находящейся в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_s . Это поле складывается: 1) из поля полости G , создаваемого внешними источниками, и 2) из «реактивного» поля R , создаваемого моментом m самой молекулы. Оба поля G и R были рассмотрены в § 5; однако в § 5 принималось, что полость радиуса d содержит большое число молекул. Использование тех же значений G и R в настоящем случае возможно только в результате допущений «а» и «б», принятых в расчете Онзагера. Таким образом, согласно формулам (5.10) — (5.12) (M/a_m^3 в § 5 соответствует теперь величине m/a^3), используя (6.21), находим

$$f = G + R = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} E + gm. \quad (6.25)$$

Подставив это значение \mathbf{f} в формулу (6.1), найдем для момента \mathbf{m}

$$\mathbf{m} = \mu_v + \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \alpha \mathbf{E} + \alpha g \mathbf{m},$$

и, разрешая полученное соотношение относительно \mathbf{m} , получаем

$$\mathbf{m} = \frac{\mu_v}{1 - \alpha g} + \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\alpha \mathbf{E}}{1 - \alpha g}. \quad (6.26)$$

При этом значении \mathbf{m} внутреннее поле \mathbf{f} принимает вид

$$\mathbf{f} = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \cdot \frac{\mathbf{E}}{1 - \alpha g} + \frac{g}{1 - \alpha g} \mu_v. \quad (6.27)$$

Для вычисления средней поляризации $\overline{\mathbf{m}}$ мы должны знать $\overline{\mu_v}$. Замечая, что

$$-(\mu_v \cdot \mathbf{f}) = -\frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{E \mu_v \cos \theta}{1 - \alpha g} - \frac{g}{1 - \alpha g} \mu_v^2 \quad (6.28)$$

есть энергия диполя μ_v в поле \mathbf{f} , получаем для вероятности того, что этот диполь расположен под углом θ к \mathbf{E} , следующее выражение [аналогичное выражению (6.9)]:

$$\frac{\exp \left[\frac{(\mu_v \mathbf{f})}{kT} \right] \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp \left[\frac{(\mu_v \mathbf{f})}{kT} \right] \sin \theta \, d\theta}, \quad (6.29)$$

где $(\mu_v \mathbf{f})$ определяется формулой (6.28). Второй член выражения (6.28) не зависит от θ , и поэтому после подстановки (6.28) в выражение (6.29) остается лишь первый член. Произведя те же операции, что и при выводе формулы (6.11), получаем

$$\overline{\cos \theta} = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\mu_v E}{3kT(1 - \alpha g)},$$

и, следовательно,

$$\overline{\mu_v} = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\mu_v^2}{3kT(1 - \alpha g)} \mathbf{E}. \quad (6.30)$$

Таким образом, используя формулу (6.30) и тот факт, что $\bar{\alpha}$ равна α для изотропной поляризации, находим из формулы (6.26) средний момент $\bar{\mathbf{m}}$ молекулы

$$\bar{\mathbf{m}} = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \left[\frac{\mu_v^2}{3kT(1-\alpha g)^2} + \frac{\alpha}{1-\alpha g} \right] \mathbf{E}. \quad (6.31)$$

Рассмотрим, во-первых, применение формулы (6.31) к простому случаю чистой жидкости, состоящей из неполярных молекул, для которых $\mu_v = 0$. Так как, согласно допущению «а», молекула занимает средний объем

$$\frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{1}{N_0}, \quad (6.32)$$

то из (6.7) и (6.31) получаем

$$\epsilon_s - 1 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{\alpha}{1-\alpha g} \frac{3}{a^3}. \quad (6.33)$$

Подставляя в (6.33) выражения для g из (6.21) и разрешая относительно α , получаем формулу Клаузиуса — Мосотти

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{\alpha}{a^3}. \quad (6.34)$$

Эта формула может рассматриваться как доказательство соотношения (6.2). С помощью соотношений (6.2) и (6.21) мы можем преобразовать выражение (6.31) для $\bar{\mathbf{m}}$; в результате получим

$$\bar{\mathbf{m}} = \frac{3\epsilon_s \mathbf{E}}{2\epsilon_s + n^2} \left[\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_v^2}{3kT} + \frac{n^2 - 1}{3} a^3 \right]. \quad (6.35)$$

Формула Онзагера для чисто дипольной жидкости может быть теперь получена, если подставить выражение (6.35) для $\bar{\mathbf{m}}$ в соотношение (6.7) при учете равенства (6.32)

$$\epsilon_s - n^2 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2. \quad (6.36)$$

При очень малых плотностях, как и следовало ожидать, эта формула переходит в формулу (6.15), поскольку при

$$\epsilon_s - 1 \ll 1 \quad \text{и} \quad n^2 - 1 \ll 1, \quad \frac{n^2 + 2}{3} \approx 1 \quad \text{и} \quad \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \approx 1.$$

Далее рассмотрим смесь, содержащую $N_1, N_2, \dots, N_k, \dots, N_z$ молекул z различных соединений в 1 см^3 . Тогда

$$\sum_{k=1}^z N_k \bar{m}_k$$

есть полный момент 1 см^3 смеси, где \bar{m}_k — средний момент молекулы k -го рода, который определяется выражением (6.35) путем замены величин μ_v, n и a на величины μ_{vk}, n_k и a_k , соответствующие молекуле k -го рода. Из соотношения (1.9) получаем для диэлектрической проницаемости смеси

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi \sum_{k=1}^z N_k \bar{m}_k}{E}. \quad (6.37)$$

В качестве частного случая рассмотрим смесь, содержащую в 1 см^3 N_1 полярных (μ_{v1}, n_1, a_1) и N_2 неполярных ($\mu_{v2} = 0, n_2, a_2$) молекул. Подставляя выражение (6.35) для m_1 и m_2 в соотношение (6.37), получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_s - 1 = & \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \left[\frac{4\pi \mu_{v1}^2 N_1}{3kT} \left(\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n_1^2} \frac{n_1^2 + 2}{3} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n_1^2} (n_1^2 - 1) \frac{4\pi}{3} a_1^3 N_1 + \frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n_2^2} (n_2^2 - 1) \frac{4\pi}{3} a_2^3 N_2 \right]. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Для разбавленного раствора полярных молекул, т. е. при $N_1 \ll N_2$, это выражение для $\epsilon_s - 1$ совпадает с правой частью соотношения (6.24), если $n = n_1, n_2^2 = \epsilon_0$ и $N_1 = N_0$. Действительно, так как $(4\pi a_2^3/3) N_2$ представляет собой объем, который занимают N_2 неполярных молекул в 1 см^3 , неравенство $N_1 \ll N_2$ означает, что $(4\pi a_2^3/3) N_2 \approx 1$. Поскольку мы можем пренебречь вторым членом правой части равенства (6.38), после вышеуказанных подстановок выражений для n_1, n_2 и N_1 найдем

$$\epsilon_s - 1 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_0} (\epsilon_0 - 1) + \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{4\pi \mu_{v1}^2 N_0}{3kT} \left(\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2.$$

Эта формула после простых преобразований переходит в формулу (6.24), так как $\epsilon_s \approx \epsilon_0 \approx \epsilon_\infty$.

§ 7. ОБЩИЕ ТЕОРЕМЫ¹⁾

Формулы для диэлектрической проницаемости ϵ_s , выведенные в предыдущем параграфе, имеют то преимущество, что дают возможность выразить ϵ_s простым путем с помощью небольшого числа параметров. Не следует забывать, однако, что эти формулы справедливы только при определенных условиях, которые во многих практических важных случаях не выполняются.

Поэтому в настоящем параграфе будут выведены выражения для статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , которые справедливы в общем случае для диэлектрических веществ, не имеющих постоянной поляризации. Очевидно, что для вывода таких выражений потребуются некоторые математические абстракции; однако ввиду важности вопроса было бы желательно дать здесь детальное изложение этого вывода.

Как и в § 5, выделим из бесконечного однородного образца макроскопическую сферическую область объемом V , который является большим по сравнению с объемом области, в свою очередь достаточно большой, чтобы иметь те же диэлектрические свойства, что и макроскопический образец. Поверхность сферической области не обязательно должна быть точной геометрической сферой; в действительности допустимы отклонения от сферичности порядка размера молекул, и поверхность выделяемой области должна быть такой, чтобы она не пересекала молекулы. Это обстоятельство не влияет на поле на расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами.

Вычислим проекцию M_E среднего электрического момента сферы на направление макроскопического поля E . С этой целью все частицы внутри сферы будут рассматриваться согласно классической статистической механике. Внешняя по отношению к сфере часть образца будет, однако, рассматриваться как непрерывный диэлектрик с макроскопической диэлектрической проницаемостью ϵ_s . Кроме того, всюду будем предполагать, что макроскопическое поле E является достаточно слабым, чтобы насыщение не имело места и, следовательно, диэлектрическая проницаемость не зависела от E .

¹⁾ См. [24].

Сферическая область состоит из некоторого числа элементарных зарядов e_i , каждый из которых может быть описан с помощью его смещения относительно положения, соответствующего наименьшему энергетическому уровню (основному состоянию) всей системы. Это смещение является векторной величиной и обозначается через \mathbf{r}_i . Совокупность всех векторов смещений обозначим, согласно (4.4), через X . При температуре, отличной от абсолютного нуля, такая система частиц не остается в неизменной конфигурации, если макроскопически она даже находится в состоянии равновесия. Вследствие тепловых флуктуаций имеется вероятность

$$\frac{\exp \left[-\frac{U(X, E)}{kT} \right] dX}{\int \exp \left[-\frac{U(X, E)}{kT} \right] dX} \quad (7.1)$$

того, что система может обладать любой совокупностью смещений внутри элемента конфигурационного пространства между

$$X = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$$

и

$$X + dX = (\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i, \dots).$$

Здесь $U(X, E)$ — потенциальная энергия системы в конфигурации X при наличии поля E и

$$dX = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_i \dots \quad (7.2)$$

есть произведение элементов объема $d\mathbf{r}_i$ всех смещений \mathbf{r}_i , каждый из которых в свою очередь является произведением $dr_{ix} dr_{iy} dr_{iz}$. Интегрирование должно проводиться по всем возможным значениям всех смещений.

Каждой из совокупностей смещений X соответствует дипольный момент $\mathbf{M}(X)$ согласно равенству (4.3). Поэтому, если θ угол между $\mathbf{M}(X)$ и E , то $M(X) \cos \theta$ является проекцией $\mathbf{M}(X)$ на направление напряженности макроскопического электрического поля E , и M_E есть среднее значение $M(X) \cos \theta$. Таким образом, используя

выражение (7.1), получаем

$$M_E = \frac{\int M(X) \cos \theta \cdot \exp \left[-\frac{U(X, E)}{kT} \right] dX}{\int \exp \left[-\frac{U(X, E)}{kT} \right] dX}. \quad (7.3)$$

Значение потенциальной энергии $U(X, 0)$ в отсутствие макроскопического поля обозначим через $U(X)$, а нуль отсчета потенциальной энергии выберем так, чтобы $U(X)$ обращалось в нуль в основном состоянии, т. е. когда все смещения равны нулю. Энергию $U(X)$ можно рассматривать как состоящую из двух частей: 1) из энергии взаимодействия $U_i(X)$ между частицами сферической области и 2) из энергии их взаимодействия $U_e(X)$ с остальной (внешней) частью диэлектрика, т. е.

$$U(X) = U_i(X) + U_e(X). \quad (7.4)$$

При этом $U_e(X)$ будет зависеть не только от X , но также и от диэлектрической проницаемости ϵ_s , поскольку внешняя область должна рассматриваться макроскопически.

То обстоятельство, что $U_e(X)$ содержит параметр ϵ_s , который может зависеть от температуры, требует особого рассмотрения. Настоящее исследование является частным случаем большой группы статистических проблем — статистической механики систем, содержащих параметры, зависящие от температуры, который был исследован Гроссом и Гальперном [31]. Применение результатов их исследований к нашему случаю показывает, что ϵ_s должна рассматриваться как постоянный параметр, когда требуется дифференцирование по температуре. Тогда $U_e(X)$ **есть энергия, необходимая для установления равновесной поляризации внешней области при постоянной температуре. С точки зрения всей системы (сферическая область плюс внешняя область) $U_e(X)$ соответствует, таким образом, свободной энергии, слагающейся из энергии взаимодействия зарядов внутри сферы с поляризацией, индуцированной ими во внешней области, и из свободной энергии этой области (поскольку она зависит от X). Это будет показано ниже на конкретном примере [см. (7.17) и (7.18)].** Указанное обстоятельство является вполне

разумным, так как $U(X)$ есть энергия, необходимая для установления смещения X при постоянной температуре.

Положим теперь, что при данной конфигурации X приложено макроскопическое поле E (которое, конечно, изменяет вероятность этой конфигурации). Внутри сферической области это приводит к добавочному однородному полю G (поле полости), которое дается формулой (5.11). Из электростатики следует, что энергия взаимодействия этого поля с зарядами сферической области равна

$$-M(X)G = -\frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s+1}M(X)E \cos \theta. \quad (7.5)$$

Таким образом, при наличии поля E

$$U(X, E) = U(X) - \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s+1}M(X)E \cos \theta. \quad (7.6)$$

Это выражение для $U(X, E)$ должно быть подставлено в равенство (7.3).

Теперь следует напомнить, что поле E должно рассматриваться достаточно слабым для того, чтобы отсутствовало насыщение. Таким образом, если правую часть равенства (7.3) разложить в ряд по степеням E , то необходимо сохранить в разложении лишь первый член, т. е.

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{U(X, E)}{kT}\right] &= \exp\left[-\frac{U(X)}{kT}\right] \times \\ &\times \left(1 + \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s+1} \frac{M(X)E}{kT} \cos \theta + \dots\right). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Заметим теперь, что

$$\int M(X) \cos \theta \cdot \exp\left[-\frac{U(X)}{kT}\right] dX = 0, \quad (7.8)$$

так как этот интеграл пропорционален среднему моменту в направлении поля E в отсутствие макроскопического поля. Поэтому, подставляя разложение (7.7) в формулу (7.3) и используя (7.8), получаем

$$M_E = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s+1} \frac{EJ}{kT} \int M^2(X) \cos^2 \theta \exp\left[-\frac{U(X)}{kT}\right] dX, \quad (7.9)$$

где

$$\frac{1}{J} = \int \exp\left[-\frac{U(X)}{kT}\right] dX. \quad (7.10)$$

Предположим теперь, что поле \mathbf{E} может иметь некоторое направление относительно данного $\mathbf{M}(X)$ и произведем усреднение по всем этим направлениям. Тогда $\cos^2 \theta$ нужно будет заменить его средним значением, т. е. на $1/3$. Подставляя это значение $\cos^2 \theta$ в равенство (7.9) и учитывая соотношение (1.9), находим

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\overline{M^2}}{kT}, \quad (7.11)$$

где

$$\overline{M^2} = J \int M^2(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX \quad (7.12)$$

есть среднее значение $M^2(X)$ в отсутствие макроскопического поля. Соотношение (7.11) представляет собой наш первый основной результат. Оно показывает, что диэлектрическая проницаемость может быть выражена через $\overline{M^2}$ — средний квадрат спонтанной поляризации сферы внутри большого образца из диэлектрического материала.

Прежде чем развивать общую теорию дальше, покажем, что соотношение (7.11) выполняется и в том случае, если сферическая область рассматривается с макроскопической точки зрения, т. е. что (7.11) является самосогласованным. Для этой цели будет использована следующая теорема (см. [78]). Пусть свободная энергия $F(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ системы зависит от некоторого числа макроскопических параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots$. Тогда вероятность найти систему в интервале $d\alpha_1, d\alpha_2, d\alpha_3, \dots$ равна

$$\frac{\exp \left[-\frac{F(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{kT} \right] d\alpha_1 d\alpha_2 \dots}{\int \exp \left[-\frac{F(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{kT} \right] d\alpha_1 d\alpha_2 \dots}.$$

Следует также заметить, что величина $(d\alpha_1 d\alpha_2 \dots)$ в приведенном выше выражении представляет собой объем элемента в « α -пространстве», заключенный между $(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ и $(\alpha_1 + d\alpha_1, \alpha_2 + d\alpha_2, \dots)$. Ввиду того что в рассматриваемом случае свободная энергия зависит только от абсолютной величины M , этот элемент объема в « M -пространстве» лежит между двумя сферами радиусов M

и $M + dM$ и равен $4\pi M^2 dM$. Так как M теоретически может иметь любое значение, лежащее между 0 и ∞ , вероятность того, что сферическая область имеет дипольный электрический момент, лежащий между M и $M + dM$, равна

$$\frac{\exp\left[-\frac{F(M)}{kT}\right] M^2 dM}{\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{F(M)}{kT}\right] M^2 dM}. \quad (7.13)$$

Следовательно,

$$\overline{M^2} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 \exp\left[-\frac{F(M)}{kT}\right] M^2 dM}{\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{F(M)}{kT}\right] M^2 dM}. \quad (7.14)$$

Сравнивая эту формулу с формулой (7.12) и вспоминая, что, согласно соотношению (3.3), энтропия равна $S = (U - F)/T$, получаем, что

$$dX \sim e^{S/k} M^2 dM \quad (7.15)$$

представляет число состояний сферической области в интервале между M и $M + dM$. Это соотношение могло бы быть использовано в качестве другой отправной точки макроскопического рассмотрения, основанного на формуле (7.12).

Как и в случае энергии $U(X)$, свободную энергию $F(M)$ можно рассматривать состоящей из внутренней свободной энергии $F_i(M)$ и внешней $F_e(M)$, связанной взаимодействием с окружением. Первая часть свободной энергии есть собственная энергия F_s , вычисленная в § 2 приложения А [формула (А 2.37)]:

$$F_i(M) = \frac{2\pi M^2}{3V} \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_s - 1}. \quad (7.16)$$

Вторая часть может быть получена с помощью «реактивного» поля \mathbf{R} [см. равенство (5.10)]. Она состоит из энергии $-\mathbf{MR}$ диполя с моментом \mathbf{M} в поле \mathbf{R} и свобод-

ной энергии, необходимой для поляризации окружения. Эта последняя пропорциональна R^2 и может быть представлена в виде βR^2 . Тогда

$$F_e(M) = -MR + \beta R^2. \quad (7.17)$$

Чтобы найти β , внешнюю свободную энергию F_e можно считать зависящей от параметров R_x , R_y и R_z (при фиксированном значении M); следовательно, ввиду того что в состоянии равновесия свободная энергия системы должна иметь минимум, имеем

$$\frac{\partial F_e}{\partial R_x} = 0, \quad \frac{\partial F_e}{\partial R_y} = 0, \quad \frac{\partial F_e}{\partial R_z} = 0,$$

или

$$2\beta R = M.$$

Подставляя это соотношение в (7.17) и используя равенство (5.10), получаем

$$F_e(M) = -MR + \frac{1}{2}MR = -\frac{1}{2}MR = -\frac{4\pi M^2}{3V} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1}. \quad (7.18)$$

Таким образом, из (7.16) и (7.18) находим

$$F = F_i(M) + F_e(M) = \frac{2\pi M^2}{V} \frac{3\epsilon_s}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_s - 1)}. \quad (7.19)$$

Из равенств (7.19) и (7.14) получаем теперь следующую формулу¹⁾:

$$\overline{M^2} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{2\pi} \frac{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_s - 1)}{3\epsilon_s}, \quad (7.20)$$

которая показывает, что соотношение (7.11) действительно тождественно выполняется.

Полученный результат иллюстрирует важность дальнедействующего взаимодействия [включенного в $F_e(M)$] для соотношения (7.11) и показывает, что при учете

¹⁾ При этом следует использовать соотношение

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\lambda^2 x^2} dx = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} e^{-\lambda^2 x^2} dx.$$

этого взаимодействия флуктуации \overline{M}^2 сферической области, являющейся частью однородного диэлектрика, отличаются от соответствующих флуктуаций для такой же сферической области в вакууме. В последнем случае $F = F_i$ и равенство (7.14) приводит к формуле

$$\overline{M}_{\text{вак.}}^2 = \frac{3}{2} kT \frac{3V \epsilon_s - 1}{2\pi \epsilon_s + 2}. \quad (7.21)$$

Сравнение формул (7.20) и (7.21) показывает, что \overline{M}^2 имеет относительно большее значение для веществ с высокой диэлектрической проницаемостью в отличие от $\overline{M}_{\text{вак.}}^2$, который не зависит заметным образом от ϵ_s , если $\epsilon_s \gg 1$.

Возвращаясь к дальнейшему усовершенствованию формулы (7.11), мы используем метод, являющийся обобщением метода Кирквуда [41], применявшегося для случая жидкости, состоящей из жестких диполей. Предположим, что сферическая область состоит из N молекул или других групп атомов, причем каждая группа обладает одинаковой средней поляризацией во внешнем поле. В чистой жидкости, например, каждая группа содержит одну молекулу; в кристалле каждая группа содержит все частицы элементарной ячейки. Сферическая область может быть тогда разделена на N «ячеек», каждая из которых дает одинаковый вклад в M_E . Из равенств (7.9) — (7.12) следует, что \overline{M}^2 также состоит из N равных членов. Это обстоятельство находит математическое выражение в равенствах (7.31) и (7.32). Более прямое доказательство того, что все эти члены равны, дается ниже, после равенства (7.30). Каждая такая «ячейка» содержит одинаковое число, например k , элементарных зарядов, которые в каждом случае могут быть расположены друг относительно друга и относительно их окружения аналогичным образом. Пусть $\mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \dots, \mathbf{r}_{jk}$ обозначают смещения k элементарных зарядов j -й «ячейки», и пусть

$$x_j = (\mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \mathbf{r}_{jk})$$

обозначает всю совокупность смещений j -й «ячейки». Тогда совокупность смещений X всех зарядов во всей

сферической области будет слагаться из совокупности смещений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_N$ всех N «ячеек». Соответственно этому элемент объема dX [см. (7.21)] есть произведение элементов объема

$$dx_j = dr_{j1} dr_{j2} \dots dr_{jk}$$

всех «ячеек»

$$dX = dx_1 dx_2 \dots dx_j \dots dx_N.$$

Это означает, что интегрирование по всем смещениям всех элементарных зарядов сферической области можно начать с интегрирования по смещениям зарядов в первой «ячейке», обозначаемым dx_1 и т. д. Поэтому элемент объема dX можно записать в виде

$$dX = dX_j dx_j, \quad (7.22)$$

где

$$dX_j = dx_1 dx_2 \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_N \quad (7.23)$$

соответствует всей сферической области, за исключением j -й «ячейки».

Пусть теперь $\mathbf{m}(x_j)$ есть электрический дипольный момент j -й «ячейки». Тогда в соответствии с формулой (4.7) электрический момент $\mathbf{M}(X)$ всей области оказывается равным векторной сумме всех $\mathbf{m}(x_j)$:

$$\mathbf{M}(X) = \sum_{j=1}^N \mathbf{m}(x_j). \quad (7.24)$$

Поэтому

$$\mathbf{M}^2(X) = \mathbf{M}(X) \cdot \mathbf{M}(X) = \sum_{j=1}^N \mathbf{m}(x_j) \mathbf{M}(X). \quad (7.25)$$

Подставляя (7.25) в (7.12), получаем

$$\overline{\mathbf{M}^2} = \sum_{j=1}^N J \int \mathbf{m}(x_j) \mathbf{M}(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX. \quad (7.26)$$

Интегрирование каждого члена этой суммы будем проводить в два этапа в соответствии с равенством (7.22). Для j -го члена интегрирование будет произво-

даться сначала по всей сферической области, за исключением j -й «ячейки», и затем внутри этой «ячейки». На первом этапе (элемент объема dX_j) величина $\mathbf{m}(x_j)$ должна рассматриваться постоянной, поскольку она зависит от смещений x_j j -й «ячейки». Член суммы (7.26), соответствующий этой «ячейке», может быть записан в виде

$$\begin{aligned} & J \int \mathbf{m}(x_j) \mathbf{M}(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX = \\ & = J \int \mathbf{m}(x_j) \left\{ \int \mathbf{M}(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX_j \right\} dx_j = \\ & = \int \mathbf{m}(x_j) \mathbf{m}^*(x_j) p(x_j) dx_j, \end{aligned} \quad (7.27)$$

где

$$\mathbf{m}^*(x_j) = \frac{\int \mathbf{M}(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX_j}{\int \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX_j}, \quad (7.28)$$

и [см. соотношение (7.10)]

$$p(x_j) = \frac{\int \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX_j}{\int \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX}. \quad (7.29)$$

Здесь $\mathbf{m}^*(x_j)$ является средним моментом всей сферы при фиксированной совокупности смещений x_j j -й «ячейки», создающей момент $\mathbf{m}(x_j)$, а $p(x_j)$ есть вероятность того, что j -я «ячейка» имеет данную совокупность смещений x_j . Подставляя выражение (7.27) в формулу (7.26), получаем

$$\overline{M^2} = \sum_{j=1}^N \int \mathbf{m}(x_j) \mathbf{m}^*(x_j) p(x_j) dx_j. \quad (7.30)$$

Практически все члены этой суммы равны. Величина \mathbf{m}^* представляет собой момент большой сферической области, поляризованной одной из «ячеек» (например, j -й «ячейкой»), момент которой сохраняет значение \mathbf{m} .

Согласно электростатике (приложение А, § 2, п. 2) момент \mathbf{m}^* может иметь любая (не обязательно концентрическая) сфера, включающая в себе j -ю «ячейку», по

без каких-либо ограничений ее положения и радиуса в пределах применимости макроскопического рассмотрения. Таким образом, фактическое значение \mathbf{m}^* определяется короткодействующим взаимодействием и не зависит от положения j -й «ячейки», пока расстояние ее от поверхности сферы достаточно велико, чтобы ее взаимодействие с внешней частью диэлектрика можно было рассматривать на основе макроскопического описания. Число «ячеек», не удовлетворяющих последнему условию, может быть сделано очень малым по сравнению с их общим числом N , если сферическая область достаточно велика.

Эквивалентность всех N членов суммы в правой части равенства (7.30) означает, конечно, что все ячейки имеют одинаковую среднюю поляризацию. Это обстоятельство могло бы быть использовано для более простого доказательства эквивалентности всех указанных членов. Вышеприведенное рассмотрение дает, однако, возможность ближе подойти к вопросу о силах, определяющих \mathbf{m}^* . Из этого рассмотрения следует, что сферическая область дает вклад в \mathbf{m}^* лишь в том случае, если средний электрический момент, наведенный в ней j -й «ячейкой», не является результатом действия такой фиксированной j -й «ячейки», которая рассматривается как точечный диполь или как поляризованная сфера с моментом \mathbf{m} . Таким образом, существенны короткодействующие силы и отклонение формы молекул от сферической, которые приводят к отличию \mathbf{m}^* от \mathbf{m} .

Из эквивалентности всех «ячеек» следует, что

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*} &= \int \mathbf{m}(x_1) \mathbf{m}^*(x_1) p(x_1) dx_1 = \\ &= \dots = \int \mathbf{m}(x_j) \mathbf{m}^*(x_j) p(x_j) dx_j = \dots, \end{aligned} \quad (7.31)$$

и, следовательно, при учете (7.30) получаем

$$\overline{M^2} = N \overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*}. \quad (7.32)$$

Подставляя это выражение для $\overline{M^2}$ в соотношение (7.11), получаем наше окончательное выражение для статической диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_s - 1 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{4\pi N_0}{3} \frac{\overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*}}{kT}, \quad (7.33)$$

где

$$N_0 = \frac{N}{V} \quad (7.34)$$

есть число ячеек в единице объема. По определению (7.28) \mathbf{m}^* представляет собой средний дипольный момент сферической области, выделенной в среде того же материала, если одна из ее «ячеек» сохраняет данную конфигурацию, обуславливающую дипольный момент «ячейки» \mathbf{m} . Величина $\overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*}$ есть среднее значение произведения $\mathbf{m}\mathbf{m}^*$, взятое по всем возможным конфигурациям и с учетом статистического веса, соответствующего вероятности нахождения «ячейки» в данной конфигурации. Момент \mathbf{m}^* отличается от \mathbf{m} вследствие наличия короткодействующих сил или вследствие несферической формы молекул.

Соотношение (7.33) является совершенно общим. Найдем теперь более специальный вид этого соотношения, выделяя с помощью макроскопического рассмотрения вклад в ϵ_s , обусловленный упругим смещением электронов. Этот вклад может быть измерен по показателю преломления n , так как при оптических частотах все другие вклады отсутствуют вследствие большой инерции более тяжелых частиц. Если $M_{\text{упр.}}$ — электрический момент, создаваемый смещением электронов в поле \mathbf{E} в предположении, что атомные ядра не смещаются, то

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi M_{\text{упр.}}}{VE}. \quad (7.35)$$

Поскольку, согласно теории Максвелла, диэлектрическая проницаемость при высоких частотах равна квадрату показателя преломления, это соотношение вытекает непосредственно из соотношения (1.9).

Сферическая область, которую мы будем рассматривать, теперь состоит из зарядов e_i , подчиняющихся законам статистической механики и находящихся в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью n^2 . Таким образом, если M_E есть момент, создаваемый всеми другими смещениями, то $M_E + M_{\text{упр.}}$ есть полный электрический момент вещества. Следовательно, соотно-

шение (1.9) принимает вид

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{4\pi (M_E + M_{\text{упр.}})}{VE}$$

или, учитывая соотношение (7.35),

$$\varepsilon_s - n^2 = \frac{4\pi M_E}{VE}. \quad (7.36)$$

Вместо вычисления электронной поляризации мы можем ввести ее с помощью (7.36) как эмпирическую величину, имея в виду, что n является показателем преломления. Почти все приведенные выше вычисления тогда остаются без изменения, если $M(X)$, m и m^* соответствуют теперь неэлектронным смещениям. Изменения вводятся лишь в следующих двух пунктах.

1) В равенстве (7.5) поле полости G должно быть заменено теперь на G' — поле внутри сферической полости с диэлектрической проницаемостью n^2 вместо поля в пустой полости. Тогда, согласно § 2 приложения А [соотношение (A2.14)],

$$G' = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n^2} E, \quad (7.37)$$

т. е. знаменатель $2\varepsilon_s + 1$ в (7.5) и последующих равенствах должен быть теперь заменен $2\varepsilon_s + n^2$.

2) При выводе соотношение (7.11) из (7.9) следует использовать равенство (7.36) вместо (1.9). Следовательно, (7.11) заменяется следующим равенством:

$$\varepsilon_s - n^2 = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n^2} \frac{\overline{M^2}}{kT}. \quad (7.38)$$

Все дальнейшие выкладки остаются без изменения и приводят к соотношению

$$\varepsilon_s - n^2 = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n^2} \frac{4\pi N_0}{3} \frac{\overline{mm^*}}{kT} \quad (7.39)$$

вместо соотношения (7.33). Следует иметь в виду, что при рассмотрении энергии взаимодействия $U(X)$ для вычисления m и m^* [см. (7.27) — (7.31)] требовалось введение электронной поляризации макроскопическим путем.

Наконец, следует отметить, что различие между соотношением (7.39) и (7.33) имеет довольно тривиальный характер при условии, если $\epsilon_s \gg n^2$, т. е. когда вклад электронной поляризации мал. В этом случае имеем

$$\frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \approx \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \approx \frac{3}{2}, \quad \epsilon_s \gg n^2. \quad (7.40)$$

Поэтому соотношение (7.39) принимает вид

$$\epsilon_s - n^2 = 2\pi N_0 \frac{\overline{mm^*}}{kT}, \quad \epsilon_s \gg n^2, \quad (7.41)$$

в то время как левая часть (7.33) равна $\epsilon_s - 1$ и, следовательно, отличается от (7.41) на величину оптического вклада $n^2 - 1$.

Смеси

Некоторые вещества содержат то или иное число явно различных групп зарядов, как, например, различные типы молекул в смесях или положительные и отрицательные ионы в ионных кристаллах. В этих случаях единичная ячейка, рассмотренная нами выше при изложении общей теории, может оказаться слишком большой и имеющей весьма неудобную форму. Если указанные группы четко отделимы друг от друга, то можно вывести формулу для ϵ_s , в которой вклады этих различных групп также разделены.

Пусть в этом случае имеется z различных родов «ячеек», каждая из которых представляет определенный тип групп зарядов. Если вещество содержит N_1, N_2, \dots, N_z «ячеек» 1-го, 2-го, \dots , z -го родов соответственно, то равенство (7.24) можно записать в виде

$$\frac{M(X)}{V} = \sum_{j=1}^{N_1} m(x_j) + \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} m(x_j) + \dots \quad (7.42)$$

Каждый член всего этого ряда может быть рассмотрен отдельно, и поэтому окончательный результат вместо

(7.33) можно записать в следующем виде:

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{4\pi}{3kT} \sum_{k=1}^z \overline{\mathbf{m}_k \mathbf{m}_k^*} N_k, \quad (7.43)$$

где \mathbf{m}_k^* — средний дипольный момент сферической области, выделенной в среде того же вещества, если одна «ячейка» k -го рода сохраняет конфигурацию, соответствующую моменту \mathbf{m}_k . Величина $\overline{\mathbf{m}_k \mathbf{m}_k^*}$ является средним значением произведения $\mathbf{m}_k \mathbf{m}_k^*$. Как и раньше, каждая сферическая область должна быть большой по сравнению с областью, имеющей такие размеры, при которых диэлектрические свойства этой последней идентичны диэлектрическим свойствам макроскопического образца.

Резюме

Дадим краткое резюме результатов § 7 для читателей, не интересующихся деталями рассматриваемого вопроса.

1) Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s , согласно (7.11) и (7.21), удовлетворяет точно следующему соотношению:

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{4\pi}{3V} \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\overline{M^2}}{kT} = \frac{4\pi}{3V} \frac{\varepsilon_s + 2}{3} \frac{\overline{M_{\text{вак.}}^2}}{kT}, \quad (7.44)$$

где $\overline{M^2}$ — средний квадрат спонтанного дипольного момента достаточно большой сферы диэлектрического материала объемом V , взятой в среде из того же материала; $\overline{M_{\text{вак.}}^2}$ — соответствующая величина для сферы в вакууме.

2) Если сфера содержит компоненты, каждая из которых в среднем дает одинаковый вклад в поляризацию, то соотношение (7.44) может быть преобразовано и приведено к равенству (7.33), которое также имеет весьма общий характер.

Из рассмотрения электронной поляризации макроскопическим путем следует менее общее соотношение (7.39).

§ 8. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

Результаты предыдущего параграфа содержатся в формуле (7.33), а также в формуле (7.11) для диэлектрической проницаемости ϵ_s , которые носят весьма общий характер, и в более частных формулах (7.39) и (7.43). Все эти формулы выражают ϵ_s через величины πm^* или M^2 , которые отвечают свойствам материала в отсутствие поля. Для расчета этих величин требуется знание конкретной структуры рассматриваемого вещества и взаимодействия между частицами, из которых оно состоит.

В общем случае такой расчет не может быть проведен без использования приближений. Важное значение общей формулы заключается в возможности вывода из нее приближенных формул разных типов, каждая из которых имеет определенные границы применимости. Общая формула показывает также, что даже для ограниченного класса веществ, таких как полярные жидкости, мы не можем надеяться получить простую формулу, выражающую ϵ_s через небольшое число параметров (например, типа формулы Онзагера), пригодную для широкого диапазона значений параметров. Так, например, будет показано, что для полярных жидкостей формула Онзагера справедлива лишь асимптотически, при высоких температурах; при низких температурах отклонения от этой формулы будут разными для различных веществ.

В качестве первого шага в анализе вышеприведенных формул предположим, что короткодействующими силами можно пренебречь. Для сферических молекул, согласно § 6, это пренебрежение приводит к формуле Клаузиуса—Мосотти или к формуле Онзагера в зависимости от того, рассматриваются неполярные или полярные молекулы. Доказательство этого выполнено в § 3 приложения А, где соответствующие выкладки показывают, что основное различие между указанными двумя случаями заключается в том, что для упругих смещений (неполярные молекулы) энергия «ячейки» зависит от ее дипольного момента m , и что средний квадрат момента $\overline{m^2}$ (который при пренебрежении короткодействующими силами равен πm^*) возрастает пропорционально абсолютной температуре T и диэлектрическая проницаемость не зависит от темпера-

туры. В другом крайнем случае жестких диполей момент «ячейки» равен дипольному моменту μ и, следовательно, $\overline{m^2} = \mu^2$ не зависит от температуры. Для полярных молекул, конечно, всегда имеют место как упругий, так и дипольный вклады в диэлектрическую проницаемость ϵ_s .

Полярные жидкости; формула Кирквуда

Перейдем теперь к общему случаю полярных жидкостей, состоящих из молекул, имеющих собственный дипольный момент и поляризуемость α . Жидкости этого типа уже рассматривались в § 6 в предположении, что короткодействующим взаимодействием можно пренебречь, и для этого случая была получена формула Онзагера (6.36). В настоящем расчете указанное допущение не делается.

В § 6 было найдено, что молекула в жидкости имеет дипольный момент, отличающийся от дипольного момента в газообразном состоянии (μ_v). Для сферических молекул это различие обусловлено поляризацией молекулы «реактивным» полем ее окружения. Для несферических молекул отношение этих моментов простым и точным способом подсчитать невозможно. Ввиду этого представляется целесообразным рассмотреть влияние поляризации молекул макроскопически, предполагая (как и в § 6), что основной вклад обусловлен электронным смещением. Рассмотрим, таким образом, жидкость как непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью n^2 (n —оптический показатель преломления), содержащую диполи с моментом μ . В этой модели сферическая молекула в вакууме является сферой, заполненной непрерывной средой, в центре которой находится диполь с моментом μ . Согласно приложению А, § 2 [формула (А.2.32)], момент такой (сферической) молекулы равен

$$\mu_v = \frac{3}{n^2 + 2} \mu. \quad (8.1)$$

Поэтому для сферических молекул рассматриваемая модель позволяет выразить момент μ диполей в жидкости через момент μ_v свободной молекулы (μ_v).

В случае этой модели общей формулой для диэлектрической проницаемости является (7.39). «Ячейка»

содержит точно один диполь с моментом μ и поэтому ее момент равен

$$\mathbf{m} = \mu. \quad (8.2)$$

Так как весь вклад в \mathbf{m}^* обусловлен ориентацией диполя, мы введем следующее обозначение:

$$\mathbf{m}^* = \mu^* \quad (8.3)$$

для среднего момента, создаваемого диполями, содержащимися в сферической области, если один из ее диполей сохраняет фиксированное направление.

Соотношение (7.39) содержит величину $\overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*}$, где черта обозначает усреднение по всем возможным значениям \mathbf{m} . В рассматриваемой модели единственной переменной является направление момента μ диполя. Так как в жидкости все направления диполей эквивалентны, то $\mu\mu^*$ имеет одно и то же значение для всех этих направлений. Таким образом,

$$\overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*} = \overline{\mu\mu^*} = \mu\mu^*. \quad (8.4)$$

Подставляя выражение (8.4) для $\overline{\mathbf{m}\mathbf{m}^*}$ в (7.39), получаем формулу Кирквуда [41]

$$\epsilon_s - n^2 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \frac{4\pi N_0 \mu \mu^*}{3kT}. \quad (8.5)$$

Чтобы использовать эту формулу, мы должны считать μ^* . Для упрощения этого расчета представляется возможным предположить, что короткодействующее взаимодействие имеет место лишь между ближайшими соседями (см. первую часть § 5). В этом случае μ^* есть векторная сумма момента μ диполя, находящегося в центре сферы и сохраняющего фиксированное направление, и среднего значения суммы моментов ближайших соседей. Поэтому, если z есть среднее число ближайших соседей, то

$$\mu\mu^* = \mu^2 (1 + z \overline{\cos \gamma}), \quad (8.6)$$

где $\overline{\cos \gamma}$ — среднее значение косинуса угла между соседними диполями. Это среднее значение может быть вычислено с помощью равенства (7.28) для \mathbf{m}^* , примененного

к настоящему случаю. Так как переменными являются лишь направления диполей, то (7.28) сводится к следующему равенству:

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-U/kT} d\omega_1 d\omega_2}{\int e^{-U/kT} d\omega_1 d\omega_2}, \quad (8.7)$$

где U — часть энергии взаимодействия между соседними молекулами в жидкости, которая зависит от угла между их диполями; эта энергия может зависеть от состояния других молекул жидкости, так что U является усредненным по всем состояниям других молекул значением энергии (с учетом их вероятности). Через $d\omega_1$ и $d\omega_2$ обозначены элементы телесных углов, в которых лежат направления двух диполей.

Действительное значение $\overline{\cos \gamma}$ зависит от характера взаимодействия между двумя молекулами, которое может сильно отличаться от электростатического взаимодействия между точечными диполями, как указано в § 5; должны приниматься во внимание силы отталкивания, химическая связь и другие типы взаимодействий. Следует заметить, однако, что большая величина U не обязательно приводит к большому значению $\overline{\cos \gamma}$ (это имеет место лишь при определенной симметрии функции U). Так, например, если U пропорциональна четной степени $\cos \gamma$, то $e^{-U/kT}$ есть также четная функция $\cos \gamma$, и поэтому $\overline{\cos \gamma}$ обращается в нуль в противоположность случаю, когда U является нечетной функцией $\cos \gamma$. Это означает, что взаимодействие, которое стремится с равной вероятностью ориентировать диполи параллельно или антипараллельно, не играет роли при определении μ^* . Однако любой из этих двух типов взаимодействия приводит к ограничению свободного вращения молекул, названному Дебаем [11] затрудненным вращением. Затрудненное вращение, как видно, не обязательно оказывает влияние на диэлектрическую проницаемость.

Энергия U зависит не только от угла между диполями, но может также являться функцией направления вектора, соединяющего диполи. Мы всегда можем положить, что

$$U = U_{\text{четн.}} + U_{\text{нечетн.}}, \quad (8.8)$$

считая, что изменение направления одного из диполей на обратное не изменяет $U_{\text{четн.}}$, но меняет знак $U_{\text{нечетн.}}$.

Будем теперь считать, что температура достаточно высока для того, чтобы выполнялось неравенство

$$kT \gg |U_{\text{нечетн.}}| \quad (8.9)$$

для всех значений $U_{\text{нечетн.}}$. Тогда

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx \exp\left(-\frac{U_{\text{четн.}}}{kT}\right) \left(1 - \frac{U_{\text{нечетн.}}}{kT}\right) \quad (8.10)$$

и, следовательно, используя соотношение

$$\int \cos \gamma \exp\left(-\frac{U_{\text{четн.}}}{kT}\right) d\omega_1 d\omega_2 = 0,$$

получаем

$$\overline{\cos \gamma} \approx -\frac{U_0}{kT}, \quad (8.11)$$

где

$$U_0 = \frac{\int \exp\left(-\frac{U_{\text{четн.}}}{kT}\right) U_{\text{нечетн.}} \cos \gamma d\omega_1 d\omega_2}{\int \exp\left(-\frac{U_{\text{четн.}}}{kT}\right) d\omega_1 d\omega_2}, \quad (8.12)$$

поскольку

$$\int \exp\left(-\frac{U_{\text{четн.}}}{kT}\right) U_{\text{нечетн.}} d\omega_1 d\omega_2 = 0.$$

Энергия U_0 может быть положительна или отрицательна в зависимости от того, стремится ли взаимодействие ориентировать диполи антипараллельно или параллельно.

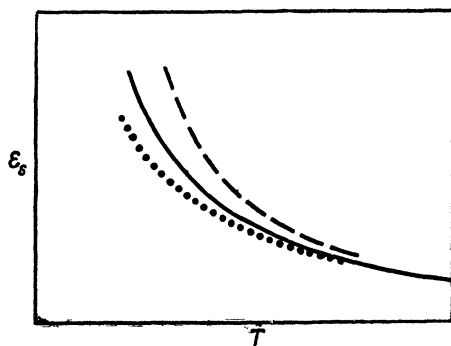
Подставляя выражение (8.6) для $\mu\mu^*$ в соотношение (8.5), получаем частный случай формулы Кирквуда

$$\epsilon_s - n^2 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3kT} (1 + z \overline{\cos \gamma}). \quad (8.13)$$

В частном случае сферических молекул μ может быть выражен через момент μ_v в вакууме с помощью соотношения (8.1) и, следовательно,

$$\epsilon_s - n^2 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{4\pi N_0 \mu_v^2}{3kT} (1 + z \overline{\cos \gamma}). \quad (8.14)$$

Эта формула отличается от формулы Онзагера (6.36) только членом $z \cos \gamma$. Согласно соотношению (8.11), этот член стремится к нулю при температурах, для которых $kT \gg |U_0|$. Поэтому формула Онзагера может быть справедлива для жидкостей при таких температурах, когда



Ф и г. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s в области высоких температур.

Сплошная линия соответствует формуле Онзагера. Короткодействующее взаимодействие, стремящееся ориентировать диполи параллельно ($\cos \gamma > 0$), приводит к повышенным значениям ϵ_s (штриховая кривая); в противоположном случае ($\cos \gamma < 0$) ϵ_s имеет пониженные значения (пунктирная линия).

kT велико по сравнению с частью $U_{\text{нечетн.}}$ энергии взаимодействия, зависящей от направления диполя. Эта энергия может иметь разный порядок величины для различных жидкостей, что может привести к совершенно различным областям применимости формулы Онзагера для разных жидкостей. Для некоторых жидкостей эта область применимости соответствует жидкому состоянию при нормальных давлениях, тогда как для других жидкостей $z \cos \gamma$ может иметь заметное значение в этой области нормальных давлений и тот или иной знак (фиг. 5), что делает формулу Онзагера неприменимой. В газах вследствие больших расстояний между молекулами необходимо рассматривать лишь дипольные силы. Для очень малых плотностей взаимодействием можно полностью пренебречь,

что приводит для ϵ_z к соотношению (6.15). Для более высоких плотностей справедлива формула Онзагера. Это было показано более непосредственно Ван-Флеком [82].

Твердые дипольные диэлектрики

Средняя потенциальная энергия полярной молекулы в кристаллическом твердом теле зависит в общем случае от направления ее диполя относительно кристаллической оси. В противоположность этому в жидкостях, хотя все диполи соседних молекул и имеют тенденцию ориентироваться в определенных направлениях друг по отношению к другу, средняя энергия отдельного диполя одинакова для всех направлений, так как в жидкости нет преимущественных направлений. Средняя потенциальная энергия молекулы в твердом теле часто описывается как результат действия внутрикристаллического поля на диполи¹⁾. Внутрикристаллическое поле, создаваемое взаимодействием между молекулами, зависит, как правило, от температуры. Обычно имеются несколько направлений диполей, для которых средняя энергия имеет относительный минимум. Такие направления будем называть равновесными. Потенциальный барьер между этими равновесными направлениями, вообще говоря, очень высок и препятствует свободному вращению даже при температурах, близких к точке плавления.

Для объяснения резкого изменения диэлектрических свойств многих твердых диэлектриков при определенной (критической) температуре Полинг [61] выдвинул гипотезу о том, что выше этой критической температуры молекулы получают возможность свободного вращения. Эта идея использовалась в качестве рабочей гипотезы, но в настоящее время есть основания думать, что такое вращение в большинстве твердых тел не имеет места (см., например, [44]). Вместо этого целесообразно рассмотреть переход от упорядоченного расположения диполей к неупорядоченному.

¹⁾ Влияние разных типов внутрикристаллических полей на среднее направление диполя рассматривалось Бауэром и Мессиньоном [2], Франком [16] и другими.

Представление об этом переходе от упорядоченного расположения к неупорядоченному будет использовано нами в качестве руководящего принципа при рассмотрении общего поведения диэлектрической проницаемости ϵ_s полярных твердых диэлектриков. Их конкретные свойства, конечно, зависят от деталей внутрикристаллического поля, но главные черты могут быть обсуждены без учета этих деталей¹⁾.

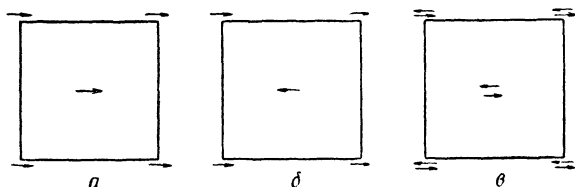
Для описания основных особенностей процесса разупорядочения рассмотрим простую двумерную модель, состоящую из диполей, расположенных в кубической градиентированной решетке. Предполагается, что внутрикристаллическое поле приводит для каждой молекулы к двум положениям равновесия с противоположными направлениями диполей. При абсолютном нуле температуры твердый диэлектрик будет находиться в низшем энергетическом состоянии. В этом состоянии диполи расположены упорядоченным образом, но имеется несколько возможных расположений. Энергия этих упорядоченных состояний зависит от конкретной формы взаимодействия между молекулами, которое, как указывалось ранее, содержит взаимодействия разных типов (например, дипольного, сил отталкивания и т. п.).

Эти упорядоченные расположения можно классифицировать с точки зрения того, имеет ли кристалл при данном расположении диполей остаточный дипольный момент или нет. Так, если все диполи параллельны (фиг. 6, *a*), кристалл имеет постоянный дипольный момент; если же, например, диполи в углах имеют направления, противоположные направлению диполя в центре (фиг. 6, *b*), то дипольный момент кристалла обращается в нуль. В первом случае энергия диполя ниже, если он направлен в правую сторону, чем для противоположного направления (фиг. 7, *b*). Во втором случае энергия угловых диполей ведет себя аналогичным образом, а для центральных диполей имеет место обратная картина (фиг. 7, *a*). Поэтому внутренние поля для этих двух типов диполей различны;

¹⁾ Различные расчеты поведения диэлектрической проницаемости при переходе от упорядоченного распределения к неупорядоченному выполнены для частных моделей [21, 42].

они переходят одно в другое путем отражения в плоскости, перпендикулярной направлению диполя.

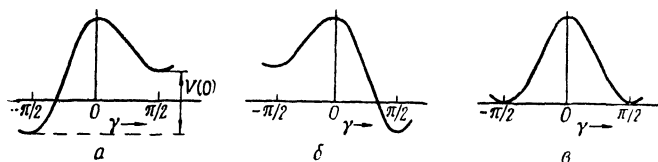
В первом случае (фиг. 6, *a*) все места в решетке эквивалентны и единичная ячейка содержит отдельный диполь.



Ф и г. 6. Положения равновесия диполей для простой модели кристаллического диэлектрика.

a — упорядоченное состояние в случае постоянной поляризации, *b* — то же в случае отсутствия поляризации (два диполя на единичную ячейку); *c* — неупорядоченное состояние (оба направления равновероятны).

Во втором случае (фиг. 6, *b*) имеется два различных типа мест в решетке — углы и центры и единичная ячейка содержит два диполя. Соответственно этому кристалл может рассматриваться как состоящий из двух решеток, типа



Ф и г. 7. Средняя потенциальная энергия диполя (обязанная короткодействующему взаимодействию) как функция его направления для моделей, представленных на фиг. 6.

Предполагается, что все другие диполи сохраняют фиксированные направления, указанные на фиг. 6, *a* — средняя потенциальная энергия для центрального диполя в модели на фиг. 6, *b*; *b* — для углового диполя в модели на фиг. 6, *b* или для любого диполя на фиг. 6, *a*; *c* — для неупорядоченного состояния в модели на фиг. 6, *c*.

изображенных на фиг. 6, *a*, имеющих противоположные направления диполей.

Очевидно, что разделение упорядоченных состояний соответственно тому, приводит оно к остаточному моменту

или нет, носят совершенно общий характер (т. е. справедливо и для трехмерной решетки), хотя могут существовать структуры, приводящие к более чем двум равновесным положениям каждого диполя. В дальнейшем мы рассмотрим лишь случай двух равновесных положений; большая часть полученных при этом результатов будет качественно справедлива и для более сложных структур.

Теперь представим себе, что температура постепенно возрастает начиная от абсолютного нуля, когда диполи находятся в упорядоченном состоянии. При этом некоторые диполи будут переходить во второе равновесное положение, в котором они обладают более высокой энергией, и, таким образом, будет возникать некоторая неупорядоченность. Это в свою очередь приведет к уменьшению средней разности энергий для двух направлений, поскольку энергия взаимодействия имеет минимальное значение в полностью упорядоченном состоянии. Средняя разность энергий молекулы для этих двух равновесных направлений является, таким образом, функцией температуры, например, такой, что

$$V(T) \geq 0,$$

которая уменьшается при возрастании температуры. Найдено, что существует некоторая критическая температура T_0 , при которой эта разность обращается в нуль (фиг. 7, в).

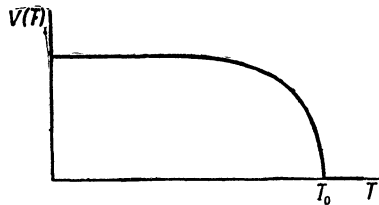
Определим теперь направление, которое имеет диполь в данном месте решетки в совершенно упорядоченном состоянии (при $T=0$) как «правильное» направление, а противоположное направление — как «неправильное». Так, на фиг. 6, а « \rightarrow » означает правильное направление; на фиг. 6, б « \rightarrow » означает правильное направление для угловых диполей и « \leftarrow » означает правильное направление для центральных диполей. Пусть w — вероятность ориентации диполя в неправильном направлении и, следовательно, $(1-w)$ — вероятность ориентации диполя в правильном направлении. Так как $V(T)$ есть разность энергий в двух положениях, то на основании законов статистической механики имеем

$$\frac{w}{1-w} = \exp \left[-\frac{V(T)}{kT} \right], \quad (8.15)$$

и, следовательно,

$$\omega = \frac{\exp\left[-\frac{V(T)}{kT}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{V(T)}{kT}\right]}, \quad 1 - \omega = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{V(T)}{kT}\right]}. \quad (8.16)$$

Расчет температурной зависимости $V(T)$ и, следовательно, ω встречает большие трудности; однако можно найти приемлемые приближения, с помощью которых это определение упростится. (Обзор этих приближенных методов



Ф и г. 8. Схематическая температурная зависимость средней разности $V(T)$ энергий для двух противоположных направлений диполей.

дан в статье [58].) Здесь мы не будем приводить деталей таких расчетов. Достаточно заметить (фиг. 8), что вблизи $T=0$ $V(T)$ примерно постоянна, но при приближении температуры к T_0 разность энергий $V(T)$ начинает быстро падать до нуля и обращается в нуль при $T=T_0$. Таким образом,

$$V(T) = 0 \quad \text{при} \quad T \geq T_0.$$

Отсюда следует (фиг. 9), что при низких температурах

$$\omega \approx \exp\left[-\frac{V(0)}{kT}\right] \ll 1 \quad \text{при} \quad kT \ll V(0) \quad (8.17)$$

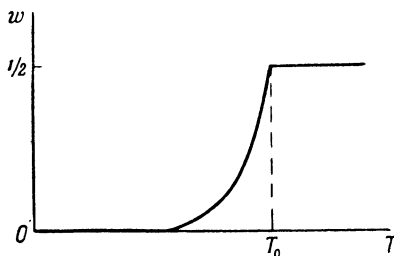
и

$$\omega = \frac{1}{2} \quad \text{при} \quad T \geq T_0. \quad (8.18)$$

Следовательно, при температуре выше T_0 оба направления диполей равновероятны, т. е. решетка не упорядочена (см. фиг. 6, в). Расчеты показывают также, что темпе-

ратура T_0 по порядку величины равна $V(0)/k$; точное значение ее зависит от деталей структуры диэлектрика.

Величина $(1 - 2\omega)$ является мерой степени упорядоченности решетки, так как $1 - 2\omega = 1$ при $T = 0$ и $1 - 2\omega = 0$ при $T \geq T_0$. Этот тип упорядоченности часто называют дальним порядком, потому что он определяет правильные и неправильные направления для любого места решетки.



Фиг. 9. Схематическая температурная зависимость вероятности $\omega(T)$ того, что диполь ориентирован в «неправильном» направлении.

В противоположность этому ближний порядок есть упорядоченность в расположении соседей относительно друг друга. Это значит, что вследствие взаимодействия направление диполя всегда зависит от направления его соседей. Каждый диполь стремится ориентироваться в определенном направлении относительно его соседей. Дальний порядок отсутствует в разупорядоченном состоянии или в жидкостях. При этом ближний порядок, однако, существует, хотя он уменьшается с повышением температуры. Фактически абсолютное значение $\cos \gamma$, введенное выше для жидкостей, является мерой ближнего порядка.

Рассмотрим теперь диэлектрические свойства упорядоченного твердого диэлектрика вблизи $T = 0$. Если имеется упорядоченность типа *a* (фиг. 6), то диэлектрик имеет постоянную поляризацию. Этот случай не будем здесь дальше рассматривать. Для упорядоченности других типов вклад диполей в диэлектрическую проницаемость обусловлен только упругим смещением направлений диполей под действием внешнего поля. Таким образом, вблизи $T = 0$

диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s = \epsilon_\infty$ больше n^2 , где n — оптический показатель преломления, обусловленный упругим смещением электронов (см. §§ 6 и 7). Разность $\epsilon_\infty - n^2$ обычно мала.

При более высоких температурах, когда диполи могут изменять направления, ϵ_s , как будет показано ниже, возрастает с температурой. Как и в случае жидкостей, вклад, обязанный упругим смещениям, будет рассчитываться макроскопически, и последующее рассмотрение поэтому основывается на соотношении (7.39).

При том типе упорядоченности, который здесь рассматривается, единичная ячейка, как было указано раньше, содержит два диполя, и при $T=0$ моменты этих диполей имеют противоположные направления. Для двумерного случая, обсуждавшегося выше, единичная ячейка содержит угловой и центральный диполи, как показано на фиг. 6, б. Момент m единичной ячейки зависит от направлений диполей. Так как потенциальные барьеры между равновесными направлениями очень высоки, по-видимому, достаточно рассмотреть только равновесные направления. Момент m может, таким образом, иметь дискретный ряд значений m_1, m_2, \dots . Если p_i — вероятность того, что единичная ячейка имеет момент m_i , то соотношение (7.31) в рассматриваемом случае принимает вид

$$\overline{mm^*} = \sum m_i m_i^* p_i, \quad (8.19)$$

где суммирование распространяется на все значения m_i . Здесь m_i^* — среднее значение момента достаточно большой сферической области вокруг единичной ячейки, если момент последней сохраняет значение m_i .

В нашем частном случае двух равновесных положений с противоположными направлениями моментов диполей существуют четыре состояния, перечисленные в табл. 1.

Здесь вероятность p_i получена как произведение вероятностей нахождения любого из двух диполей в соответствующем направлении. Так, при $i=1$ оба диполя имеют «правильные» положения с вероятностью $1-w$ для каждого диполя. Этот способ расчета p_i не свободен от недостатков, так как он не учитывает корреляцию между соседними диполями, приводящую к возникновению ближнего порядка. Однако указанный способ расчета является

Таблица 1

i	Конфигурация	m_i	p_i	Энергия
1	$\leftarrow \rightarrow$	$m_1 = 0$	$p_1 = (1-\omega)^2$	0
2	$\leftarrow \leftarrow$	$m_2 = -2\mu$	$p_2 = \omega(1-\omega)$	$V(T)$
3	$\rightarrow \rightarrow$	$m_3 = 2\mu$	$p_3 = \omega(1-\omega)$	$V(T)$
4	$\rightarrow \leftarrow$	$m_4 = 0$	$p_4 = \omega^2$	$2V(T)$

хорошим приближением для нашего качественного рассмотрения.

При учете указанных в табл. 1 четырех состояний, согласно соотношению (8.19), получаем

$$\overline{mm^*} = 8\omega(1-\omega)\mu\mu^*, \quad (8.20)$$

где $+2\mu^*$ — момент сферической области, окружающей единичную ячейку, если момент последней сохраняет значение $\pm 2\mu$. Подставляя выражение (8.20) для $\overline{mm^*}$ в соотношение (7.39) (следует помнить, что это соотношение справедливо для поликристаллического материала) и прибавляя $\varepsilon_\infty - n^2$ (см. выше) — вклад упругих смещений диполей, получаем

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n^2} \frac{4\pi N_0 \mu \mu^*}{3kT} 4\omega(1-\omega). \quad (8.21)$$

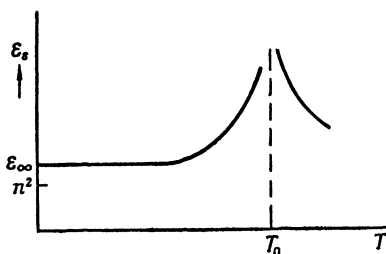
Здесь N_0 — число диполей в единице объема [но не число единичных ячеек в единице объема, как в соотношении (7.39)].

При температурах ниже точки перехода $\omega(1-\omega)$ есть, по-видимому, множитель, ведущий к возрастанию ε_s с увеличением температуры. Выше точки перехода $\omega = 1/2$ и $4\omega(1-\omega) = 1$. Формула (8.21) при этом почти совпадает с формулой Кирквуда (8.5) для жидкостей. Различие между этими формулами, однако, остается, так как: 1) в левой части формулы (8.21) содержится ε_∞ вместо n^2 и 2) μ^* по-разному определено в формулах (8.21) и (8.5)¹⁾.

¹⁾ В формуле Кирквуда μ^* есть момент сферической области, если момент одного из ее диполей μ имеет фиксированное направ-

Однако при температурах выше T_0 может быть выполнен более точный расчет, поскольку единичная ячейка содержит только один диполь. Этот расчет того же типа, что и приводившийся выше расчет в случае жидкостей, приводит к формуле, точно совпадающей с формулой Кирквуда (8.5). Вышеуказанное различие между формулами (8.21) и (8.5) при $T \gg T_0$ обусловлено приближениями, сделанными при выводе формулы (8.21).

Таким образом, диэлектрическая проницаемость ϵ_s твердого диэлектрика (см. фиг. 10), который не обладает



Ф и г. 10. Схематическая температурная зависимость диэлектрической проницаемости полярного твердого диэлектрика вблизи перехода от упорядоченности к неупорядоченности.

постоянной поляризацией, при $T=0$ имеет значение ϵ_∞ , несколько превышающее n^2 ; с увеличением температуры ϵ_s растет сначала медленно, а затем все быстрее, с приближением температуры к T_0 при условии, что T_0 ниже температуры плавления. При температурах выше T_0 диэлектрическая проницаемость ϵ_s уменьшается с ростом T и не претерпевает заметных изменений при температуре плавления. Если, с другой стороны, температура T_0 не может быть достигнута ниже точки плавления, то ϵ_s растет вплоть до температуры плавления и затем начинает уменьшаться.

ление μ/μ ; в формуле (8.21) $2\mu^*$ —момент сферической области, если два диполя (принадлежащих одной единичной ячейке) сохраняются параллельными и имеют полный момент 2μ .

Аналогия между диэлектрическими свойствами неупорядоченного твердого диэлектрика и жидкости не является неожиданной. Действительно, мы видели раньше (§ 4 и 6), что диполи, имеющие два положения равновесия с равной энергией, ведут себя подобно диполям, имеющим непрерывный ряд таких положений.

Наконец, следует заметить, что для жидкостей величина $|\mu^* - \mu|/\mu$ является мерой ближнего порядка. Выше температуры перехода T_0 эта величина может быть найдена экспериментально, если ϵ_s известна в достаточно широком интервале температур. Вблизи T_0 можно ожидать, что ϵ_s является чувствительной к структуре диэлектрика.

Внутримолекулярное вращение

Рассмотрим кратко случай жидкости, состоящей из молекул, для которых существенную роль играет внутримолекулярное вращение. Единичная ячейка опять содержит одну молекулу, но дипольный момент ее $\mu(x)$ может зависеть от координат x , описывающих внутримолекулярное вращение. Таким образом, положим $m(x) = \mu(x)$ и введем соответственно $m^*(x) = \mu^*(x)$ в качестве момента сферической области. В формуле Кирквуда (8.5) член $\mu\mu^*$ должен быть теперь заменен его средним значением $\overline{\mu(x)\mu^*(x)}$. Если, в частности, молекула, помимо основного состояния с моментом μ_0 , имеет ряд метастабильных состояний с моментами μ_1, μ_2, \dots , то аналогично соотношению (8.19) будем иметь

$$\overline{\mu(x)\mu^*(x)} = \sum_{i \geq 0} \mu_i \mu_i^* p_i, \quad (8.22)$$

где p_i — вероятность того, что молекула находится в состоянии i .

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 9. УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Настоящая глава посвящена исследованию динамических свойств диэлектриков. Эта задача является значительно более трудной, чем построение теории статических свойств, и, как мы увидим ниже, имеет количественное решение фактически лишь для разбавленных растворов полярных молекул. Причина того, что теоретическое рассмотрение динамических свойств встречает большие трудности, станет очевидной, если вспомнить, что в статическом случае нет необходимости исследовать кинетические свойства молекул. В настоящем параграфе будет дана качественная трактовка проблемы.

В § 2 было показано, что электрическая индукция в переменном поле обладает сдвигом фазы относительно напряженности поля. Это описывается введением двух диэлектрических проницаемостей ϵ_1 и ϵ_2 , каждая из которых зависит от частоты $\omega/2\pi$ и которые, согласно (2.8), могут рассматриваться как вещественная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$. Величины ϵ_1 и ϵ_2 не являются независимыми друг от друга и могут быть выражены через функцию времени $\alpha(t)$ с помощью равенств (2.14) и (2.15). При использовании (2.8) эти равенства можно записать в виде одного комплексного равенства

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(x) e^{i\omega x} dx, \quad (9.1)$$

где x —переменная интегрирования.

Функция $\alpha(t)$, согласно § 2, описывает уменьшение поляризации диэлектрика со временем, если внешнее поле внезапно исчезает. В то же время с помощью функции

$\alpha(t)$ может быть описано и постепенное возрастание поляризации со временем вплоть до ее равновесного значения при введении диэлектрика в постоянное поле.

Таким образом, видно, что при использовании макроскопического соотношения (9.1) частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости [и, следовательно, диэлектрических потерь, см. (3.15)] однозначно связана с процессом установления равновесия в диэлектрике, внесенном в постоянное поле. Выберем этот процесс для качественного рассмотрения, потому что это дает возможность простым путем показать имеющиеся трудности.

Как и в § 4, рассмотрим два характерных типа смещения зарядов, а именно: 1) упругое смещение и 2) смещение из одного положения равновесия в другое, и допустим, что всеми силами взаимодействия между частицами можно пренебречь. Из § 4 мы знаем для этого случая среднее положение заряда при наличии и в отсутствие поля или, точнее, его среднее смещение под действием поля. Теперь нашей задачей является более подробное рассмотрение действия поля в предположении, что диэлектрик состоит из такой совокупности (невзаимодействующих) зарядов, которая в отсутствие поля находится в тепловом равновесии.

Случай 1. Упругое смещение

Каждая частица с массой m и зарядом e упруго связана с ее положением равновесия и совершает гармонические колебания с частотой ω_0 около этого положения. Если \mathbf{r} — смещение, то в отсутствие поля

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\omega_0^2 \mathbf{r} \quad (9.2)$$

и, следовательно,

$$\mathbf{r} = C_0 \cos(\omega_0 t + \delta_0), \quad (9.3)$$

где амплитуда C_0 и фаза δ_0 не зависят от времени. Энергия частицы равна $\frac{1}{2} m \omega_0^2 C_0^2$. Если движение не возмущено, то осциллятор будет иметь одну и ту же энергию бесконечно долго. Следует ясно себе представлять, что это

обстоятельство находится в противоречии с постулатами статистической механики, согласно которой на протяжении достаточно большого интервала времени осциллятор имеет в соответствии с теоремой Больцмана различную энергию, среднее значение которой при температуре T равно kT .

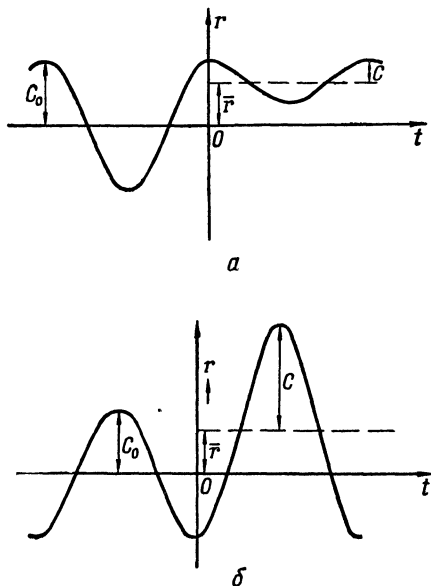
Для достижения этого необходимо допустить наличие некоторого рода взаимодействия частицы с другими частицами или с окружающей непрерывной средой, допускающего обмен энергией. Часто предполагают, что это взаимодействие проявляется в виде столкновений очень малой продолжительности. Это означает, что уравнение движения (9.2) справедливо все время, за исключением времени столкновения. Поэтому решение (9.3) справедливо для интервала времени между столкновениями; в процессе столкновения амплитуда C_0 и фаза δ_0 меняют значения.

Предположение о столкновениях очень короткой продолжительности означает, что каждый осциллятор фактически удовлетворяет уравнению движения, полученному при пренебрежении всеми членами взаимодействия, но в результате столкновения происходит переход в состояние с иной энергией (и фазой). Это приводит, как может быть показано с помощью статистической механики, к некоторой определенной средней энергии, усредненной по интервалу времени, достаточно большому по сравнению с временем между двумя столкновениями. Очень важно, что при равновесии это среднее значение не зависит от природы столкновений. Поэтому равновесные свойства могут быть выведены без рассмотрения столкновений в отличие от процесса установления равновесия, который мы намерены исследовать в этом параграфе.

Следует прежде всего отметить, что столкновения не обязательно должны происходить между самими осцилляторами, как в газе из таких осцилляторов. Осцилляторы могут рассматриваться как бы растворенными в другой среде (жидкой или твердой), которая находится в тепловом равновесии, и следует рассматривать столкновения осцилляторов с частицами среды.

Допустим теперь, что постоянное поле \mathbf{f} приложено в момент времени $t=0$. Тогда смещения удовлетворяют но-

вому уравнению движения (4.8) вместо уравнения (9.2). Частица теперь совершает колебания около нового положения равновесия, смещенного на \bar{r} относительно прежнего

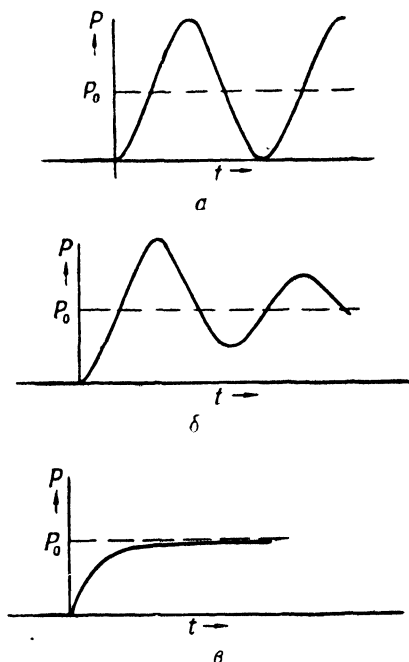


Ф и г. 11. Зависимость смещения r гармонического осциллятора от времени для случая, когда постоянное поле \mathbf{f} приложено в момент $t=0$.

Смещение и его производная по времени остаются непрерывными при $t=0$, но среднее смещение изменяется. Показаны два характерных случая: в первом (а) фаза до приложения поля и после остается равной нулю, а амплитуда C при $t>0$ меньше, чем при $t<0$; во втором (б) фаза до приложения поля и после равна $-\pi$, а амплитуда при $t>0$ больше, чем при $t<0$.

положения равновесия, но движение остается гармоническим [см. уравнение (4.9) и равенство (4.10)]. Однако амплитуда C и фаза δ обычно изменяются при $t=0$, несмотря на то, что r остается непрерывным, как показано на фиг. 11. При этом предполагается, конечно, что на протяжении рассматриваемого интервала времени столкновения не имеют места.

Чтобы найти поляризацию P диэлектрического вещества, состоящего из большого числа осцилляторов, следует, согласно формуле (4.6), взять векторную сумму всех



Ф и г. 12. Зависимость поляризации диэлектрика от времени в случае, когда поле приложено в момент времени $t=0$.

a — вещество, состоящее из дипольных осцилляторов, при отсутствии столкновений; *б* — вещество, состоящее из дипольных осцилляторов, при наличии столкновений, приводящих к затуханию колебаний поляризации около среднего значения; *в* — вещество, состоящее из жестких диполей с несколькими положениями равновесия.

смещений γ . В данный момент времени $t < 0$ в отсутствие поля, фаза δ_0 может с равной вероятностью иметь любое значение, лежащее между 0 и 2π . Поэтому векторная сум-

ма всех смещений и, следовательно, полный электрический момент диэлектрика будут в любой момент времени обращаться в нуль. Предположим теперь в качестве первого приближения, что после приложения поля при $t=0$ столкновения отсутствуют. Тогда, поскольку все индивидуальные смещения изменяются непрерывно, поляризация P также должна изменяться непрерывно. С другой стороны, среднее по времени смещение любого отдельного осциллятора равно \bar{r} , так что средняя поляризация отлична от нуля. Поэтому поляризация колеблется около ее среднего значения с частотой $\omega_0/2\pi$. Это означает, что после приложения поля осцилляторы уже не распределены равномерно по всем значениям фазы δ , как можно показать путем непосредственных расчетов.

Столкновения, как указывалось выше, изменяют фазы. Они стремятся подавить колебания поляризации около ее равновесного значения. Поэтому можно ожидать, что после приложения поля равновесная поляризация достигается постепенно, если среднее время между двумя столкновениями некоторого осциллятора мало по сравнению с периодом колебаний. В противном случае будут возникать колебания, продолжающиеся в течение времени, сравнимого с временем между двумя столкновениями (фиг. 12, $a-v$).

Случай 2. Смещение из одного положения равновесия в другое

Как и в § 4 (см. фиг. 4), предположим, что заряженная частица имеет два положения равновесия A и B , находящиеся на расстоянии b друг от друга и разделенных потенциальным барьером. В отсутствие внешнего поля потенциальная энергия частицы в положениях A и B одинакова. При наличии поля f , согласно (4.12), потенциальные энергии в положениях A и B различаются. В совокупности большого числа частиц указанного рода при отсутствии поля равное число частиц будет совершать колебания около каждого из двух положений равновесия со средней энергией kT , если частицы находятся в тепловом равновесии и если высота потенциального барьера настолько велика, что потенциальная энергия

H частицы в верхней точке много больше kT :

$$H \gg kT. \quad (9.4)$$

Это означает, что доля частиц с энергией, достаточной для прохождения над потенциальным барьером, крайне мала. Порядок величины доли таких частиц определяется бoльцмановским фактором

$$\exp\left(-\frac{H}{kT}\right).$$

Снова предположим, что в момент времени $t=0$ приложено электрическое поле f . Тогда при отсутствии столкновений число частиц, совершающих колебания около положения A и около положения B , не изменяется, так как действие поля сводится лишь к слабому изменению положения равновесия, как отмечено выше (см. случай 1).

Однако поле не может перенести частицы через потенциальный барьер (см. § 4). В то же время при равновесии в поле доля частиц вблизи A больше на величину порядка ebf/kT (не зависящую от H), чем вблизи B (см. § 4). Поэтому при отсутствии столкновений равновесие не может установиться. Это было найдено также в случае 1, но теперь отсутствие равновесия оказывает более серьезное влияние.

При сложении всех смещений для вычисления поляризации отсутствие равновесия означало в случае 1, что поляризация колеблется около ее равновесного значения. Однако в настоящем случае требуемые смещения не могут возникнуть без столкновений, что означает полное отсутствие поляризации данного типа.

Столкновения действуют в направлении установления равновесия. Время, необходимое для этого процесса, зависит от деталей модели. Часто допускают, что столкновения с обеих сторон от потенциального барьера являются настолько частыми, что частицы с каждой стороны барьера всегда находятся в равновесии друг с другом. Таким образом, это значит, что частица, имеющая энергию, достаточную для прохождения над потенциальным барьером, будет испытывать так много столкновений, что ее прохождение над барьером в обратном направлении очень маловероятно, так как ее средняя энергия (после многих столкновений) $kT \ll H$.

Если в отсутствие поля система находится в равновесии, то наложение поля в направлении от A к B немедленно повысит потенциал вблизи A на величину $e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}$. Вследствие этого доля частиц с энергией, достаточной для прохождения над потенциальным барьером, приближенно равна

$$\exp\left(-\frac{H-e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right) \text{ и } \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$$

для перехода в направлениях от A к B и от B к A соответственно¹⁾, поскольку высота потенциального барьера относительно положения A теперь составляет $H - e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}$. Таким образом, если $\omega_0/2\pi$ есть частота колебаний частицы, то вероятность прохождения частицы из B в A равна

$$\omega_{21} = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (9.5)$$

а для перехода из A к B при учете (4.18) она равна

$$\begin{aligned} \omega_{12} &= \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{H-e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right) \approx \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \left(1 + \frac{e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right) = \\ &= \omega_{21} \left(1 + \frac{e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (9.6)$$

Таким образом, если в любой момент времени имеется некоторое число частиц $N_1(t)$ в положении A и $N_2(t)$ частиц в положении B , то $N_1\omega_{12}$ частиц будет переходить в 1 сек из A в B и $N_2\omega_{21}$ частиц — из B в A . Поэтому изменения N_1 и N_2 в единицу времени соответственно равны

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1\omega_{12} + N_2\omega_{21}, \quad (9.7)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2\omega_{21} + N_1\omega_{12} = -\frac{dN_1}{dt}. \quad (9.8)$$

¹⁾ При отсчете потенциала внешнего поля от некоторого другого значения указанные экспоненциальные факторы имеют более симметричный вид:

$$\exp\left(-\frac{H - \frac{1}{2}e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right) \text{ и } \exp\left(-\frac{H + \frac{1}{2}e\mathbf{b}\cdot\mathbf{f}}{kT}\right),$$

что, однако, не меняет результата.

Отсюда следует, что полное число частиц N , равное

$$N = N_1 + N_2, \quad (9.9)$$

не зависит от времени, как и должно быть, поскольку

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN}{dt} = 0. \quad (9.10)$$

Вычитая уравнение (9.7) из уравнения (9.8), получаем

$$\frac{d}{dt} (N_2 - N_1) = -(\omega_{12} + \omega_{21}) (N_2 - N_1) + (\omega_{12} - \omega_{21}) N. \quad (9.11)$$

Теперь, согласно соотношению (9.6) и условию (4.18), имеем

$$\omega_{12} + \omega_{21} = 2\omega_{21} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{e\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}}{kT} \right) \approx 2\omega_{21}, \quad (9.12)$$

$$\omega_{12} - \omega_{21} = \frac{e\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}}{kT} \omega_{21}. \quad (9.13)$$

Подставляя (9.12) и (9.13) в уравнение (9.11), получаем

$$\frac{1}{2\omega_{21}} \frac{d}{dt} (N_2 - N_1) = -(N_2 - N_1) + \frac{1}{2} \frac{e\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}}{kT} N. \quad (9.14)$$

Если предположить, что при $t = 0$

$$N_1(0) = N_2(0) = \frac{1}{2} N,$$

то решение уравнения (9.14) имеет вид

$$N_2 - N_1 = \frac{N}{2} \frac{e\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}}{kT} (1 - e^{-2\omega_{21}t}). \quad (9.15)$$

Индукцированная поляризация пропорциональна $N_2 - N_1$ и, таким образом, экспоненциально приближается к равновесному значению, как показано на фиг. 12, в.

В отличие от случая 1 равновесие достигается вследствие влияния поля на вероятность перехода частицы из A в B и из B в A , согласно соотношениям (9.5) и (9.6) или (9.12) и (9.13) соответственно. Эта модель может быть обобщена путем введения вероятностей перехода ω_{12} и ω_{21} из A в B и из B в A соответственно без определения их с помощью соотношений (9.5) и (9.6). Это значит, что уравнение (9.11) остается справедливым.

Вместо вычисления ω_{12} и ω_{21} для некоторой модели и последующего вывода соотношений (9.12) и (9.13) мы можем получить эти соотношения из уравнения (9.11) при рассмотрении решений, соответствующих равновесию, которые могут быть получены из § 4 без знания вероятностей перехода. Действительно, так как при равновесии

$$\frac{d(N_2 - N_1)}{dt} = 0,$$

а в отсутствие поля

$$N_1 = N_2,$$

то из уравнения (9.11) следует, что

$$\omega_{12} = \omega_{21}.$$

При наличии поля с учетом соотношений (4.13) и (4.12) и условия (4.18) получаем

$$N_2 - N_1 = N(p_B - p_A) = \frac{N}{2} \frac{e\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}}{kT}. \quad (9.16)$$

Это выражение должно быть решением уравнения (9.11) (если $N_2 - N_1$ не зависит от времени), приводящим к соотношениям (9.12) и (9.13).

Рассмотренная выше модель может быть обобщена далее на случай диполей, которые могут иметь несколько равновесных положений с определенными вероятностями перехода между этими положениями. При равновесии в отсутствие поля число переходов из данного положения уравновешивается соответствующим числом переходов из других положений в данное. Электрическое поле изменяет вероятности перехода и, следовательно, распределение диполей по разным положениям равновесия. Время, необходимое для достижения равновесия, зависит от вероятностей перехода.

Таким образом, вышеприведенное рассмотрение показывает, что в случае упругих связей поле смещает заряды, которые совершают колебания около их положений равновесия. В случае заряженных частиц или диполей, обладающих несколькими положениями равновесия, поле при внезапном воздействии на заряды не переводит ча-

стицы в их новые положения, но изменяет вероятности перехода. Это в свою очередь ведет к установлению равновесия.

§ 10. ФОРМУЛЫ ДЕБАЯ

В настоящем параграфе будут выведены формулы частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, которые справедливы для разбавленных растворов диполей в жидкостях и твердых телах и для некоторых других случаев. Эти формулы были установлены впервые Дебаем [10] и впоследствии применялись для многих веществ, но, к сожалению, не всегда с необходимым учетом области применимости этих формул в каждом отдельном случае.

В основу рассмотрения в этом параграфе мы положим гипотезу о том, что в постоянном внешнем поле установление равновесия во времени происходит по экспоненциальному закону в соответствии со случаем 2, рассмотренным в § 9.

Так, предположим, что функция $\alpha(t)$, описывающая спадание поля, имеет следующую зависимость от времени:

$$\alpha(t) \sim e^{-t/\tau}, \quad (10.1)$$

где величина τ не зависит от времени, но может зависеть от температуры. С помощью соотношения (2.12) между напряженностью электрического поля $E(t)$ и электрической индукцией $D(t)$ легко показать, что это предположение приводит к требуемым свойствам. При этом в соотношении (2.12) предполагается, что зависящие от времени D и E обращаются в нуль при $t < 0$. Если теперь считать, что это не имеет места, т. е. поле существовало бесконечно долго до рассматриваемого момента времени t , то (2.12) нужно заменить следующим соотношением:

$$D(t) = \epsilon_{\infty} E(t) + \int_{-\infty}^t E(u) \alpha(t-u) du. \quad (10.2)$$

Это интегральное уравнение может быть легко преобразовано в дифференциальное Дифференцируя (10.2) по

времени и используя равенство

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \alpha(t), \quad (10.3)$$

вытекающее из (10.1), после умножения на τ находим

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} = \varepsilon_{\infty} \tau \frac{dE(t)}{dt} + \tau \alpha(0) E(t) - \int_{-\infty}^t E(u) \alpha(t-u) du. \quad (10.4)$$

Складывая соотношения (10.2) и (10.4), получаем

$$\tau \frac{d}{dt} (D - \varepsilon_{\infty} E) + (D - \varepsilon_{\infty} E) = \tau \alpha(0) E. \quad (10.5)$$

Для определения $\alpha(0)$ рассмотрим частный случай равновесия в постоянном поле. Это значит, что

$$\frac{d}{dt} (D - \varepsilon_{\infty} E) = 0, \quad D = \varepsilon_s E,$$

и, следовательно, из уравнения (10.5) получаем

$$\tau \alpha(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}. \quad (10.6)$$

Поэтому, подставляя (10.6) в (10.5), находим

$$\tau \frac{d}{dt} (D - \varepsilon_{\infty} E) + (D - \varepsilon_{\infty} E) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) E. \quad (10.7)$$

Уравнение (10.7) является дифференциальным уравнением, связывающим $D(t)$ с $E(t)$ в предположении, что функция $\alpha(t)$ имеет вид [см. (10.1) и (10.6)]

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (10.8)$$

Используем теперь уравнение (10.7) для исследования установления равновесия конденсатора. Рассмотрим следующие два случая.

а) *Постоянный заряд на пластинах конденсатора.*
В этом случае

$$\frac{dD}{dt} = 0, \quad D = D_0,$$

и, следовательно, с учетом (10.7) получаем

$$\tau' \frac{dE}{dt} + E = \frac{D_0}{\varepsilon_s}, \text{ т. е. } D_0 - \varepsilon_s E \sim e^{-t/\tau'}, \quad (10.9)$$

где

$$\tau' = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau. \quad (10.10)$$

б) *Постоянное напряжение на пластинах конденсатора.*
В этом случае

$$\frac{dE}{dt} = 0, \quad E = E_0.$$

Тогда на основании (10.7) получаем

$$\tau \frac{dD}{dt} + D = \varepsilon_s E_0, \text{ т. е. } D - \varepsilon_s E_0 \sim e^{-t/\tau}. \quad (10.11)$$

Таким образом, оба случая приводят к экспоненциальному закону установления равновесия.

В случае периодического поля предположим, что E задается равенством (2.9), т. е. $E \sim \exp(-i\omega t)$. Тогда, вводя комплексную диэлектрическую проницаемость ε [см. (2.8)] и используя (2.10), находим

$$\frac{dE}{dt} = -i\omega E, \quad D = \varepsilon(\omega) E, \quad \frac{dD}{dt} = -i\omega \varepsilon(\omega) E. \quad (10.12)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (10.7), приходим к соотношению

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}. \quad (10.13)$$

Другой способ вывода этого соотношения заключается в подстановке выражения для $\alpha(t)$ (10.8) в соотношение (9.1). Эта подстановка приводит к соотношению

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{i\omega x - \frac{x}{\tau}} dx, \quad (10.14)$$

которое после интегрирования переходит в (10.13).

Разделяя вещественную и мнимую части в соотношении (10.13), находим, согласно (2.8),

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (10.15)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (10.16)$$

Для угла потерь φ получаем при использовании равенства (2.5)

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}. \quad (10.17)$$

Соотношения (10.15) — (10.17), а также (10.13) называются обычно формулами Дебая, а постоянная τ — временем релаксации. Они описывают свойства диэлектрического вещества в переменном поле в предположении экспоненциального закона $\alpha(t)$ установления равновесия [см. формулу (10.8)]. Некоторые модели, приводящие к такой функции $\alpha(t)$, будут рассмотрены в § 11. Большинство из них пригодно при

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \ll 1. \quad (10.18)$$

Это условие выполняется только для разбавленных растворов.

При обсуждении формул Дебая нужно отметить, что диэлектрические проницаемости ε_1 и ε_2 зависят по крайней мере от двух параметров: угловой частоты ω и температуры T . Зависимость от частоты выражена явно, в то время как зависимость от температуры входит неявно через величины $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ и τ , которые обычно зависят от T . Они могут зависеть также и от других параметров, которые здесь будут считаться неменяющимися. Предположим, далее, что ε_s и ε_∞ являются известными функциями температуры. Если τ также есть некоторая функция температуры, то можно ввести новую переменную

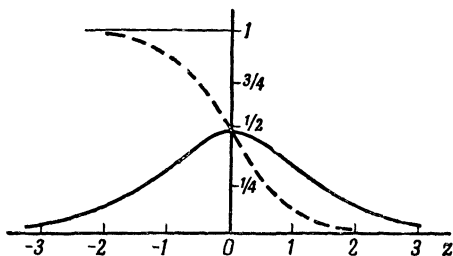
$$z = \ln(\omega\tau) = \ln \omega + \ln \tau, \quad (10.19)$$

с помощью которой соотношения (10.15) и (10.16) могут быть записаны в виде

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + e^{2z}} = \frac{e^{-z}}{e^z + e^{-z}}; \quad \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{e^z + e^{-z}}. \quad (10.20)$$

Эти функции представлены на фиг. 13. Следует заметить, что $\epsilon_2/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ является симметричной функцией z .

Фактически время релаксации τ не может считаться известным и должно определяться по измеренным значениям ϵ_1 и ϵ_2 при различных частотах и температурах. Однако, предполагая, что формулы Дебая справедливы, можно легко найти $\tau(T)$ из значения частоты, при которой ϵ_2 имеет максимум. Действительно, при постоянной



Ф и г. 13. Дебаевские функции $\epsilon_2/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ (сплошная линия) и $(\epsilon_1 - \epsilon_\infty)/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ (штриховая линия), согласно соотношениям (10.20).

температуре угловая частота ω_m , соответствующая этому максимуму ϵ_2 , определяется из условия

$$\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega} = 0, \quad \text{если } \omega = \omega_m \text{ и } T = \text{const.} \quad (10.21)$$

Следовательно, используя (10.16), получаем

$$\omega_m(T) = \frac{1}{\tau(T)}. \quad (10.22)$$

Подставляя это значение частоты в (10.15) — (10.17), получаем для диэлектрических проницаемостей и угла потерь следующие формулы:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{2} (\epsilon_s + \epsilon_\infty), & \epsilon_2 &= \frac{1}{2} (\epsilon_s - \epsilon_\infty), \\ \text{tg } \varphi &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad (\text{при } \omega = \omega_m) \end{aligned} \quad (10.23)$$

Таким образом, из частоты, при которой ϵ_2 имеет максимум, мы находим τ , и из значения ϵ_2 в максимуме мы можем получить $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, если формулы Дебая справедливы.

Вместо рассмотрения максимума ϵ_2 часто более удобно определять угловую частоту ω_φ , при которой имеет максимум угол потерь φ .

Тогда из условия

$$\frac{\partial \operatorname{tg} \varphi}{\partial \omega} = 0, \quad \text{если } \omega = \omega_\varphi \text{ и } T = \text{const} \quad (10.24)$$

при использовании формулы (10.17) получаем

$$\omega_\varphi = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}}. \quad (10.25)$$

Поскольку неравенство (10.18) должно выполняться, ω_φ и ω_m практически одинаковы для большинства веществ, для которых можно ожидать, что формулы Дебая применимы. Подставляя (10.25) в формулы (10.15)–(10.17), находим

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 2 \frac{\epsilon_s \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty}, & \epsilon_2 &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \sqrt{\epsilon_s \epsilon_\infty}, \\ \operatorname{tg} \varphi &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2 \sqrt{\epsilon_s \epsilon_\infty}}, & (\text{при } \omega = \omega_\varphi). \end{aligned} \quad (10.26)$$

Интересной особенностью формул (10.23) и (10.26) является то обстоятельство, что значения ϵ_1 и ϵ_2 при частотах ω_m или ω_φ , соответствующих максимумам ϵ_2 или $\operatorname{tg} \varphi$, не зависят ни от этих частот, ни от времени релаксации, а выражаются только через статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s и высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ .

Мы используем это обстоятельство для того, чтобы дать более точное определение ϵ_∞ , чем это было дано ранее. Согласно формулам Дебая, ϵ_1 уменьшается от ϵ_s до ϵ_∞ в той области частот, в которой ϵ_2 имеет сравнительно большие значения. Поэтому ϵ_∞ есть значение, к которому ассимптотически приближается $\epsilon_1(\omega)$ при частотах, достаточно больших по сравнению с ω_m , чтобы $\epsilon_2(\omega)$ было относительно мало. Это значение ϵ_∞ не обяза-

тельно должно совпадать с оптической диэлектрической проницаемостью, поскольку большинство веществ обладает поглощением в инфракрасной области спектра (см. также § 13).

Если разность $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ очень мала, как требует неравенство (10.18), то ϵ_s , ϵ_∞ и ϵ_1 примерно равны:

$$\epsilon_s \approx \epsilon_\infty \approx \epsilon_1(\omega). \quad (10.27)$$

Поэтому для определения $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ необходимы очень точные измерения. Однако эту величину можно получить с помощью феноменологического соотношения (2.18), если величина

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_1 \operatorname{tg} \varphi \approx \epsilon_s \operatorname{tg} \varphi$$

известна при всех частотах, для которых она имеет подпадающее оценке значение. При подстановке ϵ_2 из (10.16) в (2.18) последнее соотношение принимает вид

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon_2(\omega) \frac{d\omega}{\omega} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{d\omega}{\omega}, \quad (10.28)$$

т. е. обращается в тождество, поскольку

$$\int_0^\infty \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{d\omega}{\omega} = \frac{\pi}{2}.$$

В частном случае разбавленных растворов полярных молекул в неполярных жидкостях $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ может быть выражено с помощью (6.24). В этом случае диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ_0 весьма близка к ϵ_∞ и, следовательно, при учете (10.27)

$$\epsilon_0 \approx \epsilon_\infty \approx \epsilon_1(\omega) \approx \epsilon_s. \quad (10.29)$$

Таким образом, из (6.24), (10.16), (10.17) и (10.29) имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_s \operatorname{tg} \varphi &\approx \epsilon_2 \approx \\ &\approx \frac{4\pi^2 N_0}{3kT} \left(\frac{\epsilon_s + 2}{3} \right)^2 \left[1 - \frac{2(\epsilon_s - 1)(\epsilon_s - n^2)}{(2\epsilon_s + n^2)(\epsilon_s + 2)} \right]^2 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (10.30)$$

для сферических молекул и при $\epsilon_s - \epsilon_\infty \ll 1$. Здесь n — показатель преломления чистой жидкости из растворенных молекул. Множитель, содержащий n , не имеет суще-

ственного значения, поскольку выражение в квадратных скобках обычно отличается от единицы лишь на несколько процентов.

При вышеизложенном обсуждении формул Дебая мы интересовались главным образом частотной зависимостью диэлектрических проницаемостей, используя температуру в качестве параметра. На практике часто измеряют температурную зависимость ϵ_1 и ϵ_2 , причем в качестве параметра берется частота. Это не позволяет непосредственно сравнивать результаты таких экспериментов с формулами Дебая, так как в последние температура в явном виде не входит. Предполагая, что $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ является известной функцией температуры, целесообразно в этом случае построить график зависимости $\epsilon_2/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ от температуры. Максимум этой функции определяется из условия [см. формулу (10.16)]

$$0 = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \frac{d\tau}{dT},$$

т. е., как и раньше [см. (10.22)], $\omega\tau = 1$. Это означает, что максимум для данной частоты имеет место при температуре T_m , при которой

$$\tau(T_m) = \frac{1}{\omega}. \quad (10.31)$$

В том случае, когда ϵ_1 и ϵ_2 измерены как функции частоты при заданной постоянной температуре, формулы Дебая могут сравниваться с экспериментом непосредственно, если найти $\tau(T)$ из положения максимума ϵ_2 , пользуясь соотношением (10.22). Действительно, при τ , не зависящем от частоты, можно подставить его значение в формулы (10.15)–(10.17), которые при этом уже не будут содержать неизвестных величин. Если, с другой стороны, измерять ϵ_1 и ϵ_2 в зависимости от T при заданной постоянной частоте, то значение $\tau(T_m)$ не должно вводиться в формулы (10.15)–(10.17), поскольку τ изменяется с температурой. Если неравенство (10.18) выполняется, и, таким образом, точное измерение $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ затруднительно, знание температурной зависимости ϵ_2 при данной частоте не дает возможности провести сравнение формул Дебая с экспериментом. Однако, если $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ и $\epsilon_1 - \epsilon_\infty$ есть известные функции температуры, то про-

извлечение $\omega\tau$ может быть найдено из формулы (10.15), т. е.

$$(\omega\tau)^2 = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}. \quad (10.32)$$

Подставляя выражение (10.32) для $\omega\tau$ в (10.16), получаем

$$\varepsilon_2 = \sqrt{(\varepsilon_s - \varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty)}. \quad (10.33)$$

Соотношения (10.32) и (10.33) эквивалентны формулам Дебая в их обычной форме (10.15) и (10.16). Но они имеют преимущество перед последними, так как ясно указывают, что время релаксации τ является величиной, которая может быть определена из экспериментальных данных только из формулы (10.32), тогда как формула (10.33) является соотношением лишь между измеряемыми величинами.

Недостатком формул (10.32) и (10.33) является то, что применение их требует измерения разностей $\varepsilon_s - \varepsilon_1$ и $\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty$, которые в тех случаях, когда формулы Дебая справедливы, имеют очень малые значения [см. (10.18) и (10.27)]. Если, однако, измерение этих малых величин возможно, то формула (10.33) дает возможность весьма простой проверки соответствия формул Дебая эксперименту при изменении температуры, частоты или обеих этих величин одновременно.

§ 11. МОДЕЛИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ФОРМУЛАМ ДЕБАЯ

В предыдущем параграфе было показано, что экспоненциально убывающая функция $\alpha(t)$ приводит к формулам Дебая. В настоящем параграфе будут рассмотрены модели, для которых эти формулы справедливы, и будут получены выражения для времени релаксации.

В § 9 (случай 2) и § 4 уже обсуждалась очень простая модель. Согласно этой модели диэлектрический материал содержит совокупность заряженных частиц, взаимодействие между которыми можно считать пренебрежимо малым. Каждый заряд имеет два положения равновесия, разделенных высоким потенциальным барьером. Затем

предполагается, что каждая частица сталкивается с окружающей средой. При этом число столкновений в 1 сек таково, что среднее время τ_0 между двумя столкновениями мало по сравнению со средним временем τ , которое частица проводит вблизи одного из ее положений равновесия перед перескоком в другое положение равновесия. Это приводит к линейному дифференциальному уравнению (9.11) для разности чисел частиц, занимающих эти два положения равновесия. Решение (9.15) этого уравнения имеет вид функции, экспоненциально приближающейся к ее равновесному значению с временем релаксации [см. (9.5)]

$$\tau = \frac{1}{2\omega_{21}} = \frac{\pi}{\omega_0} e^{H/kT}, \quad H \gg kT, \quad \tau_0 \ll \tau, \quad (11.1)$$

где H — высота потенциального барьера и $\omega_0/2\pi$ — частота колебаний частицы около каждого из положений равновесия. Для этой модели, согласно формул (9.5) и (9.6), вероятности перехода частицы w_{12} и w_{21} между двумя положениями равновесия в отсутствие поля равны и слабо изменяются при наложении внешнего поля.

Следует отметить, что при сделанных допущениях выведенный выше экспоненциальный закон справедлив только в среднем для интервала времени, большого по сравнению с τ_0 . Поэтому вывод формул Дебая из этого закона правомочен только в том случае, если период изменения поля также велик по сравнению с τ_0 . Необходимо, следовательно, заключить, что описанная выше модель приводит к формулам Дебая только в том случае, если выполняются следующие условия:

$$\tau_0 \ll \tau, \quad \tau_0 \ll \frac{1}{\omega}. \quad (11.2)$$

Таким образом, для того чтобы установить справедливость формул Дебая в основной области поглощения (вблизи $\omega\tau \sim 1$), необходимо определить τ_0 , а это в свою очередь требует детального знания взаимодействия между зарядами и их окружением. Из условий (11.2) будет также видно, что, если даже формулы Дебая справедливы для этой основной области поглощения, при более высоких частотах можно ожидать отклонений.

Важно иметь в виду, что экспоненциально убывающая функция $\alpha(t)$ (и, следовательно, формулы Дебая) может быть получена только в том случае, если частицы можно рассматривать независимыми друг от друга. Взаимодействие между частицами (которое может отличаться от взаимодействия частицы с ее окружением) означало бы, что вероятности перехода не являются постоянными, но зависят от положения соседей. Следовательно, уравнения (9.7) и (9.8) не были бы линейными и, следовательно, не могли бы иметь решениями экспоненциальные функции.

Твердые дипольные диэлектрики

Легко найти модели, которые лучше применимы к твердым телам, но математическая трактовка которых аналогична приведенной выше. Рассмотрим, например, модель дипольного твердого диэлектрика, использованную в § 8. В такой модели диэлектрик состоит из полярных молекул, каждая из которых в результате действия внутрикристаллического поля обладает несколькими положениями равновесия, соответствующими различным направлениям момента диполя и разделенными потенциальным барьерам. В простейшем случае существует лишь два положения равновесия, отвечающих противоположным направлениям момента диполя. В подобной модели при низких температурах диполи вследствие взаимодействия друг с другом расположены упорядоченно. При температуре T_0 совершается переход от упорядоченного расположения к неупорядоченному, и при $T > T_0$ дальний порядок исчезает. Если продолжает существовать ближний порядок, т. е. упорядоченность в расположении относительно соседей, то им можно пренебречь лишь при более высоких температурах. Будет показано, что при этих температурах формулы Дебая применимы. Эти формулы неприменимы вблизи температуры T_0 , но становятся снова справедливыми, если $T \ll T_0$.

Рассмотрим сначала область высоких температур. В этом случае в отсутствие поля низший энергетический уровень диполя одинаков для обоих положений равновесия. Для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое требуется минимальная энергия H ,

на которую необходимо повысить энергию молекулы, чтобы она смогла пройти над потенциальным барьером, разделяющим эти два положения равновесия. При вычислении вероятности этого перехода нельзя использовать равенство (9.5), так как, вообще говоря, молекула может испытывать внутреннее возбуждение, что не учитывалось в § 9. Теперь мы учтем это обстоятельство путем введения множителя A , который лишь медленно меняется с температурой. Тогда, если $1/2\tau$ есть вероятность перехода, то (11.1) можно заменить формулой вида

$$\tau = \frac{\pi}{2\omega_a} \cdot A e^{H/kT}, \quad (11.3)$$

где π/ω_a — среднее время, необходимое для того, чтобы возбужденная молекула изменила одно равновесное направление на другое. В присутствии поля с напряженностью f молекула имеет дополнительную энергию $+\mu \cdot f$ и $-\mu \cdot f$ для двух равновесных направлений ее диполя соответственно. Поэтому минимальная энергия, необходимая для того, чтобы молекула имела возможность совершить переход при наличии поля, равна $H \pm \mu f$. Таким образом, предполагая, что

$$\frac{\mu f}{kT} \ll 1, \quad (11.4)$$

получим соответственно для вероятностей двух переходов выражения

$$\omega_{12} = \frac{1}{2\tau} e^{\mu \cdot f/kT} \approx \frac{1}{2\tau} \left(1 + \frac{\mu \cdot f}{kT} \right), \quad (11.5)$$

$$\omega_{21} = \frac{1}{2\tau} e^{-\mu \cdot f/kT} \approx \frac{1}{2\tau} \left(1 - \frac{\mu \cdot f}{kT} \right). \quad (11.6)$$

Следовательно, если N_1 и N_2 — числа диполей с разными направлениями, то уравнения (9.7), (9.8) и (9.11) остаются справедливыми при условии использования этих новых выражений для ω_{12} и ω_{21} . Поэтому, подставляя (11.5) и (11.6) в соотношение (9.11), имеем

$$\frac{d}{dt} (N_2 - N_1) = -\frac{1}{\tau} (N_2 - N_1) + \frac{1}{\tau} \frac{\mu \cdot f}{kT} N. \quad (11.7)$$

Для постоянных полей это уравнение приводит к экспоненциальному закону приближения к равновесию, и следовательно, согласно § 10, к формулам Дебая с некоторым временем релаксации τ .

Предполагая, что молекула обменивается энергией с ее окружением очень быстро, можно считать, что она во время перехода между двумя равновесными положениями проходит через ряд энергетических уровней выше H . Поэтому устанавливается квазитепловое равновесие между возбужденной молекулой и ее окружением. При этих условиях вероятность нахождения молекулы с энергией выше H приближенно равна $(D_H/D_0)\exp(-H/kT)$, где D_0 —число энергетических уровней в интервале порядка kT вблизи основного уровня и D_H —соответствующее число возбужденных состояний с энергией выше H .

Вероятность перехода $1/2\tau$ должна быть равна указанной величине, умноженной на величину π/ω_a (которая представляет собой среднее время, необходимое для поворота возбужденной молекулы на угол π) и деленной на 2, поскольку лишь половина молекул движется в требуемом направлении. Из сравнения с формулой (11.3) теперь найдем приближенно, что

$$A = \frac{D_0}{D_H}. \quad (11.8)$$

Выражение (11.3) для времени релаксации иногда связывают [см. (15.38)] с аналогичным выражением для скорости мономолекулярных химических реакций. Вообще говоря, формула этого типа может быть получена для любого процесса, возбуждение которого требует энергии H , но вычисление абсолютного значения скорости реакции (для которого необходимо знать A/ω_a) встречается трудности. Первый расчет такого рода был проведен Пельцером и Вигнером [64]. Обычно считается, что

$$\omega_a \sim 10^{12} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}, \quad (11.9)$$

так что измерение температурной зависимости τ приводит к полуэмпирическому значению порядка величины A [см. (11.8)]. Иногда (см., например, [12,13]) предполагают, что трансляционное и вращательное движение возбужденной молекулы может быть отделено от других ти-

пов движения. В этом случае, если $\hbar\omega_a \ll kT$, в интервале kT имеется около $kT/\hbar\omega_a$ энергетических уровней молекулы, связанных с вращением ее как целого. Обозначая через D_H^+ число энергетических уровней, соответствующих внутреннему возбуждению молекулы, и используя равенство (11.8), получаем следующие соотношения:

$$D_H \approx D_H^+ \frac{kT}{\hbar\omega_a}, \text{ т. е. } \frac{A}{\omega_a} \approx \frac{D_0}{D_H^+} \frac{\hbar}{kT}. \quad (11.10)$$

Вследствие допущений, которые сделаны при выводе последнего соотношения, нельзя считать, что оно дает больше, чем порядок величины. Если же $\hbar\omega_a > kT$, то полученный результат не дает даже правильного порядка величины (см. [63]).

Рассмотрим теперь нашу модель в случае низких температур. Вблизи температуры перехода T_0 взаимодействие между диполями становится существенным. Энергия молекулы в этих условиях зависит от направлений диполей соседних молекул, что противоречит предположениям, на которых основан вывод формул Дебая. Однако можно показать, что эта ситуация не имеет места, когда температура значительно ниже температуры перехода и, таким образом, диполи находятся в упорядоченном состоянии. Действительно, как было указано в § 8, решетка тогда содержит два типа мест для диполей и, если состояние полностью упорядочено, эти места заняты молекулами с противоположными направлениями диполей. Молекулы могут располагаться, например, в центрах и углах кубической объемноцентрированной решетки. Каждая молекула имеет второе равновесное положение с противоположным направлением диполя, в котором его средняя энергия превышает энергию в первом положении на величину $V(T)$. Если температура достаточно низка (значительно ниже T_0), то $V(T)$ можно заменить на $V(0)$, т. е. на значение V при $T=0$.

В этой области температур мы можем считать, что энергия диполя зависит лишь от его собственного направления, но не от направлений соседних диполей, поскольку последние почти всегда находятся в состоянии с низшей энергией (в основном состоянии). Следовательно, мы

можем ожидать, что в этом случае формулы Дебая применимы.

Для доказательства этого положения достаточно показать, что установление равновесия во времени происходит по экспоненциальному закону, поскольку, как показано в § 10, в этом случае получаются формулы Дебая. Доказательство упрощается, если предположить, что в некоторый заданный момент времени существует дипольный момент вещества в отсутствие поля, и определить его изменение во времени. Будем различать величины, относящиеся к двум типам мест в решетке, обозначая их индексами «+» и «-». Так, например, w_{12}^+ есть вероятность перехода диполя за 1 сек в месте «+» от направления «1» к направлению «2». Аналогично N_1^+ и N_1^- — числа диполей, имеющих направление «1» для двух типов мест. Полный дипольный момент пропорционален величине

$$\Delta N = N_1^+ - N_2^+ + N_1^- - N_2^-. \quad (11.11)$$

Если N — общее число диполей, то

$$N_1^+ + N_2^+ = N_1^- + N_2^- = \frac{1}{2} N. \quad (11.12)$$

Кроме того, в отсутствие поля направление «1» («2») играет ту же роль для мест «+» что и направление «2» («1») для мест «-». Таким образом, в состоянии равновесия при $T = 0$ имеют место равенства $N_1^+ = N_2^- = \frac{1}{2} N$, $N_1^- = N_2^+ = 0$. Следовательно,

$$\omega_{12}^+ = \omega_{21}^-, \quad \omega_{21}^+ = \omega_{12}^-. \quad (11.13)$$

Таким образом, с помощью того же метода, который был применен при выводе уравнений (9.7) и (9.8), мы можем теперь получить уравнение

$$\frac{dN_1^+}{dt} = -\frac{dN_2^+}{dt} = -\omega_{12}^+ N_1^+ + \omega_{21}^+ N_2^+, \quad (11.14)$$

из которого с помощью равенства (11.12) получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (N_1^+ - N_2^+) &= -2\omega_{12}^+ N_1^+ + 2\omega_{21}^+ N_2^+ = \\ &= -(\omega_{12}^+ + \omega_{21}^+) (N_1^+ - N_2^+) + \frac{1}{2} (\omega_{21}^+ - \omega_{12}^+) N. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Это же уравнение справедливо и для мест «—», в чем можно убедиться путем замены индексов «+» на индексы «—» в (11.15). Используя соотношения (11.13), имеем

$$\frac{d}{dt} (N_1^- - N_2^-) = -(\omega_{12}^+ + \omega_{21}^+) (N_1^- - N_2^-) - \frac{1}{2} (\omega_{21}^+ - \omega_{12}^+) N. \quad (11.16)$$

Далее, складывая уравнения (11.15) и (11.16) и используя равенство (11.11), находим

$$\frac{d}{dt} (\Delta N) = -(\omega_{12}^+ + \omega_{21}^+) \Delta N, \text{ т. е. } \Delta N \sim e^{-(\omega_{12}^+ + \omega_{21}^+) t}. \quad (11.17)$$

Это уравнение показывает, что ΔN приближается во времени к его равновесному значению ($\Delta N = 0$) по экспоненциальному закону.

Дипольные жидкости

В § 8 было показано, что, если неупорядоченное твердое тело плавится, то при этом не происходит заметных изменений статической диэлектрической проницаемости, так как и в жидкой и в твердой фазах средняя энергия диполя одинакова для всех равновесных направлений. Тот факт, что (в противоположность жидкостям) в твердых телах имеется только дискретный ряд равновесных направлений, не влияет на статическую диэлектрическую проницаемость.

Однако имеется существенное различие в динамических свойствах твердых и жидких диэлектриков. В твердых телах вследствие взаимодействия молекулы с соседями диполь имеет несколько равновесных направлений. Они разделены потенциальными барьерами, над которыми диполи должны совершать переходы при повороте от одного такого направления к другому. В жидкостях среднее расстояние между соседями и, следовательно, взаимодействие примерно такое же, как и в твердых телах. Поэтому, если положения всех молекул, кроме одной, можно было бы зафиксировать в какой-то момент, то выделенная молекула вела бы себя аналогично полярной молекуле

в твердом теле, т. е. она обладала бы, вероятно, несколькими равновесными направлениями, разделенными потенциальными барьерами. Однако существенным свойством жидкости является то обстоятельство, что молекулы ее не имеют фиксированных положений. Таким образом, если мы представим себе, что одна молекула переброшена из мгновенного равновесного направления в некоторое другое, то ее соседи стремятся перестроиться так, чтобы это новое направление стало равновесным.

Таким образом, мы можем говорить о двух способах изменения направления диполя в жидкости. Диполь может перебрасываться в различные направления аналогично тому, как это имеет место в твердом теле. При этом требуется, чтобы по крайней мере во время переброса расположение соседей оставалось неизменным. Вторая возможность заключается в том, что такие перебросы происходят очень редко и что диполь может изменять свое направление лишь в связи с перераспределением положений его соседей. Фактически диполь может рассматриваться как достаточно жестко фиксированный относительно его соседей. Тогда вращение диполя должно оказывать влияние на движение молекул, находящихся на некотором расстоянии от него.

Среднее движение этих соседних молекул может быть описано путем замены их непрерывной средой со свойствами макроскопической вязкой жидкости. Эта возможность приводит к модели, использованной Дебаем [10], в которой полярная молекула считается шариком радиуса a , движущимся в непрерывной вязкой жидкости с вязкостью η и подчиняющимся макроскопическим уравнениям движения (уравнениям гидродинамики). Считается, что жидкость обладает сцеплением с поверхностью молекулы. При этих допущениях коэффициент трения ξ шарика определяется по закону Стокса

$$\xi = 8\pi\eta a^3. \quad (11.18)$$

Это значит, что если приложено электрическое поле f , направление которого составляет угол θ с направлением диполя μ , то

$$\xi \frac{d\theta}{dt} = -\mu f \sin \theta \quad (11.19)$$

при условии, что на молекулу не действуют никакие другие силы. В этом уравнении содержится также допущение о том, что можно пренебречь инерционными эффектами диполя, которые в макроскопическом рассмотрении приводили бы к добавочному члену $I(d^2\theta/dt^2)$, где I —момент инерции, в левой части уравнения. Это пренебрежение оправдано лишь постольку, поскольку принята указанная форма инерционного члена, так как вряд ли можно ожидать, что подобные эффекты адекватно описываются этим макроскопическим выражением.

Макроскопическое уравнение движения (11.19) может дать правильные значения θ лишь в том случае, если принять во внимание тепловые флуктуации, обусловленные обменом энергии между молекулой и ее окружением.

В вышеприведенной модели энергия молекулы представляет собой кинетическую энергию вращения шарика и имеет среднее значение порядка kT . Это вращение (аналогично поступательному броуновскому движению) изменяет направление и величину ее скорости очень часто вследствие столкновений молекулы с окружающей жидкостью. Однако, если на диполь не действуют внешние силы, его среднее смещение от заданного направления равно нулю, так как все направления смещений равновероятны. Средний квадрат этих смещений, с другой стороны, постоянно возрастает со временем.

Следовательно, уравнение (11.19) может считаться справедливым для среднего значения θ (для отдельного диполя), если наложено поле. Однако можно лишь ожидать, что фактическое значение θ близко к его среднему значению до тех пор, пока средний квадрат смещения, обусловленного тепловыми флуктуациями, остается малой величиной. Для макроскопического диполя это практически всегда так. Согласно уравнению (11.19), направление такого диполя поэтому будет постепенно приближаться к направлению, параллельному полю, т. е. к направлению $\theta = 0$. В состоянии равновесия этот диполь будет сохранять свое направление с точностью до малых флуктуаций.

Следует заметить, что значение θ , использованное в (11.19) и предполагавшееся выше как среднее во времени значение θ отдельного диполя, может также рас-

смагиваться, как среднее таких угловых смещений большого числа (невзаимодействующих) диполей, для которых углы θ одинаковы в пределах малого интервала значений.

В противоположность макроскопическому диполю флуктуации молекулярного диполя очень велики. Это сразу следует из рассмотрения равновесного распределения совокупности диполей, которое, согласно (6.9) (при замене E на f), пропорционально $\exp(\mu f \cos \theta / kT)$. Поскольку $\mu f \ll kT$ для практически используемых полей (см. § 4), поле оказывает лишь слабое влияние на функцию распределения. Другими словами, вероятность ориентации диполя в направлении, близком к направлению $\theta = 0$, лишь немного больше вероятности ориентации его в противоположном направлении.

Чтобы рассчитать теперь макроскопические диэлектрические свойства разбавленных растворов полярных молекул в неполярной жидкости, рассмотрим совокупность невзаимодействующих диполей. Пусть

$$N(\theta, t) \sin \theta d\theta$$

есть число диполей в единице объема, которые составляют с направлением поля угол, лежащий в интервале от θ до $\theta + d\theta$, в момент времени t . Функция $N(\theta, t)$, вообще говоря, изменяется со временем, так как индивидуальные диполи непрерывно меняют свои направления. Эти изменения обусловлены тепловыми флуктуациями или действием поля. Последнее, согласно уравнению (11.19), обуславливает смещение всех диполей на величину $\delta\theta$, равную

$$\delta\theta = \frac{d\theta}{dt} \delta t = -\frac{\mu f}{\xi} \sin \theta \delta t, \quad (11.20)$$

для короткого интервала времени δt . Поэтому число диполей, которые проходят через поверхность конуса с углом θ за интервал времени δt , составляет $N(\theta, t) \sin \theta \delta\theta$. Поэтому скорость изменения числа диполей в интервале от θ до $\theta + d\theta$, обусловленного действием поля [при учете равенства (11.20)], равна

$$-\frac{\partial \theta}{\delta t} \frac{\partial}{\partial \theta} [N(\theta, t) \sin \theta \delta\theta] = \frac{\mu f}{\xi} d\theta \frac{\partial}{\partial \theta} [N(\theta, t) \sin^2 \theta]. \quad (11.21)$$

Это равенство вытекает из того факта, что число диполей, покидающих область $d\theta$ за время δt , равно $N(\theta, t) \sin \theta \delta\theta$, а число диполей, входящих в эту область за то же время, определяется тем же выражением, в котором, однако, θ следует заменить на $\theta - d\theta$.

Из равенства (11.21) следует, что скорость изменения функции $N(\theta, t)$, обусловленного действием поля, равна

$$\left(\frac{\partial N(\theta, t)}{\partial t}\right)_f = \frac{\mu f}{\xi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [N(\theta, t) \sin^2 \theta]. \quad (11.22)$$

В случае больших флуктуаций, с которыми мы имеем дело в настоящем рассмотрении, это уравнение более удобно для выявления влияния поля на диполи, чем уравнение (11.19).

Уравнение (11.22) может быть использовано для нахождения скорости изменения дипольного момента M_f в направлении поля, которым обладает совокупность диполей, под действием поля. Считая диполи жесткими, находим момент M_f , приходящийся на единицу объема,

$$M_f = \mu \int_0^\pi \cos \theta N(\theta, t) \sin \theta d\theta. \quad (11.23)$$

Поэтому, используя (11.22), получаем скорость обусловленного действием поля изменения M_f

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M_f}{\partial t}\right)_f &= \mu \int_0^\pi \cos \theta \left(\frac{\partial N(\theta, t)}{\partial t}\right)_f \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{\mu^2 f}{\xi} \int_0^\pi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} [N(\theta, t) \sin^2 \theta] d\theta, \end{aligned}$$

или, интегрируя по частям, имеем

$$\left(\frac{\partial M_f}{\partial t}\right)_f = \frac{\mu^2 f}{\xi} \int_0^\pi [N(\theta, t) \sin^2 \theta] \sin \theta d\theta = \frac{\mu^2 f}{\xi} N_0 \overline{\sin^2 \theta}, \quad (11.24)$$

где N_0 — полное число диполей в единице объема и $\overline{\sin^2 \theta}$ — среднее значение $\sin^2 \theta$. Как указывалось выше, влия-

ние поля на распределение направлений диполей является очень слабым. Поэтому в (11.24) можно подставить значение $\overline{\sin^2 \theta}$ для равновесного состояния в отсутствие поля; это значение равно

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{\int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{2}{3}. \quad (11.25)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial M_j}{\partial t} \right)_j = \frac{2}{3} \frac{\mu^2 f N_0}{\xi}. \quad (11.26)$$

Полная скорость изменения M_j , помимо (11.26), содержит дополнительный член, обусловленный тепловым движением. Этот член стремится восстановить равновесное распределение в отсутствие поля, когда $M_j = 0$. При допущениях, которые были сделаны, а именно: 1) что взаимодействие между диполями отсутствует и 2) что в течение короткого интервала времени δt значение θ для диполя изменяется лишь очень незначительно, указанный второй член должен быть линейной функцией отклонения от равновесия для $f=0$, т. е. должен быть пропорционален $-M_j$. Поэтому, вводя $1/\tau$ в качестве множителя пропорциональности и используя (11.26), получаем полную скорость изменения M_j :

$$\frac{dM_j}{dt} = -\frac{M_j}{\tau} + \frac{2}{3} \frac{\mu^2 f N_0}{\xi} \quad (11.27)$$

Вследствие линейности соотношения между M_j и dM_j/dt уравнение (11.27) приводит к экспоненциальному закону установления равновесной поляризации во времени и, следовательно, согласно § 10, к формулам Дебая.

Фактически этот результат можно ожидать всегда, если выполнены следующие допущения:

- а) взаимодействие между диполями отсутствует;
- б) существует только один процесс, приводящий к равновесию (переход над потенциальным барьером или взаимодействие с трением);

в) все диполи можно рассматривать находящимися в эквивалентных положениях, т. е. считать, что в среднем они ведут себя одинаково.

Значение τ может быть получено из (11.27) при использовании выражения для значения M_j , соответствующего равновесию при наличии поля. Это значение при учете соотношения (6.15) оказывается равным

$$M_j = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} f = \frac{\mu^2 N_0}{3kT} f. \quad (11.28)$$

Приведенное выражение должно быть равно равновесному значению M_j , полученному из (11.27) при $dM_j/dt = 0$, т. е.

$$M_j = \frac{2}{3} \frac{\tau \mu^2 f N_0}{\xi}. \quad (11.29)$$

Следовательно, сравнивая равенства (11.28) и (11.29) и используя (11.18), находим

$$\tau = \frac{\xi}{2kT} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \quad (11.30)$$

Эта важная формула, полученная Дебаем [10], часто используется при рассмотрении времени релаксации в дипольных жидкостях. Поэтому следует перечислить основные допущения, при которых она справедлива. Прежде всего вышеуказанные допущения «а», «б», «в» требуют выполнения следующих условий:

- а) рассматриваются разбавленные растворы полярных молекул в неполярной жидкости;
- б) молекулы обладают аксиальной симметрией;
- в) жидкость является в среднем изотропной даже в атомном масштабе на протяжении интервала времени, малого по сравнению с τ .

Здесь условие «а» следует из допущения «а», а условия «б» и «в» вместе связаны с допущениями «б» и «в». Все три допущения являются необходимыми условиями применимости формул Дебая, но они недостаточны для получения значения времени релаксации (11.30). Это соотношение, как было выше отмечено, основано на дальнейшем допущении, что полярная молекула достаточно жестко фиксирована относительно ее соседей, так что по-

вороты ее на большие углы маловероятны. Эмпирическая формула для температурной зависимости вязкости жидкости

$$\eta \sim e^{H\eta/kT} \quad (11.31)$$

наводит на мысль о том, что перебарсы через потенциальный барьер высотой H_η совершаются молекулами жидкости в процессах, связанных с вязким течением. Поэтому, если H есть высота потенциального барьера для переброса полярной молекулы, то условие, что эти перебарсы происходят очень редко, означает, что

δ) $H \gg H_\eta$.

Однако это условие правильно только в том случае, если коэффициент A [см. (11.3)] имеет одинаковый порядок величины для перехода обоих типов. Вообще говоря, можно ожидать [26, 67], что для жидкостей с низкой вязкостью H_η имеет малые значения, и поэтому для таких жидкостей условие «б» удовлетворяется лучше, чем для жидкостей высокой вязкости.

Таким образом, формула (11.30) может быть использована для определения температурной зависимости τ , которая по существу совпадает с температурной зависимостью η , т. е.

$$\tau \sim e^{H\eta/kT}, \quad (11.32)$$

поскольку другие члены слабо зависят от температуры. Отсюда следует, что температурная зависимость не определяется природой растворенных молекул, а является лишь функцией вязкости растворителя. Для получения абсолютного значения τ требуется также знание эффективного радиуса a , который является радиусом твердого шарика, имеющего тот же коэффициент трения, что и полярная молекула. Теоретические исследования связи этого радиуса с радиусом молекулы, который обычно используется, пока что отсутствуют. Однако можно ожидать, что a зависит от природы как растворителя, так и растворенного вещества и поэтому не может считаться молекулярной константой. Таким образом, на современной стадии развития теории формула (11.30) не может быть использована для определения абсолютного значения времени релаксации.

§ 12. ОБОБЩЕНИЯ

Вывод дебаевского соотношения (11.30), связывающего время релаксации полярной молекулы с вязкостью жидкости, в которой растворены полярные молекулы, требует допущения, согласно которому полярная молекула так сильно связана с окружающими ее молекулами, что повороты ее на большие углы маловероятны. Это может выполняться для ряда случаев, но существуют и другие возможности, при которых более вероятна противоположная ситуация. В этих случаях полярная молекула совершает много перебросов через потенциальный барьер за время, на протяжении которого происходит заметное изменение в направлениях диполей вследствие вязкого течения.

Это очевидно выполняется в твердых телах, для которых можно считать, что течение полностью отсутствует; но иногда подобная ситуация может иметь место и в жидкостях и даже в аморфных веществах, вязкость которых так высока, что течением можно практически пренебречь. Возможно также, что в жидкостях преобладают те или иные процессы в зависимости от того, из каких молекул она состоит. Дальнейшая возможность, отмеченная Шаламахом [67], заключается в сосуществовании переходов обоих типов.

В качестве примера поведения второго типа из отмеченных выше рассмотрим разбавленный раствор полярных молекул в жидкости или в аморфном твердом теле. В этом случае, в противоположность случаю, разобранный в § 11, мы будем считать, что преобладающим процессом, ведущим к изменению направлений диполей, являются многие повороты на большие углы. Отдельный диполь при этом ведет себя аналогично диполю в кристаллическом твердом теле; как и в формуле (11.3), вероятность перехода над потенциальным барьером (высоты H) будет пропорциональна $\exp(-H/kT)$. Однако, в отличие от условий в кристалле, расположение ближайших соседей не будет в точности одинаковым для всех диполей, и следовательно, высоты потенциальных барьеров H также будут различаться, что приведет к различным значениям вероятности переходов. Тогда полярные молекулы в таком веществе могут быть классифицированы

согласно высотам H соответствующих потенциальных барьеров. Если вещество было поляризовано, то после снятия внешнего поля вклад в поляризацию, обусловленный диполями, для которых высоты потенциальных барьеров лежат внутри малой области значений вблизи H , будет экспоненциально убывать со временем, как показано в § 11. При этом время релаксации τ связано с H формулой (11.3). Поэтому для классификации молекул может быть использовано вместо H индивидуальное время релаксации τ . Пусть $y(\tau)d\tau$ есть вклад в статическую диэлектрическую проницаемость группы диполей, имеющих индивидуальные времена релаксации в интервале от τ до $\tau+d\tau$. Поскольку взаимодействие между диполями (разбавленный раствор) отсутствует, имеет место линейная суперпозиция вкладов различных групп. Их общий вклад в статическую диэлектрическую проницаемость поэтому равен

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty y(\tau) d\tau. \quad (12.1)$$

Функцию $y(\tau)$, которая описывает распределение времен релаксации, будем называть функцией распределения.

Чтобы определить комплексную диэлектрическую проницаемость, рассмотрим сначала функцию $\alpha(t)$ (см. § 2 и 10). Диполи с временами релаксации, лежащими в интервале между τ и $\tau+d\tau$, дают вклад в $\alpha(t)$, который пропорционален $\exp(-t/\tau)$ и величине $y(\tau)(d\tau/\tau)$, соответствующей предэкспоненциальному множителю в равенстве (10.8). Поэтому вклад всех диполей в функцию $\alpha(t)$ имеет вид

$$\alpha(t) = \int_0^\infty e^{-t/\tau} y(\tau) \frac{d\tau}{\tau}. \quad (12.2)$$

Используя соотношение (9.1), мы теперь можем получить из (12.2) комплексную диэлектрическую проницаемость

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty &= \int_0^\infty \alpha(x) e^{i\omega x} dx = \int_0^\infty dx \left[e^{i\omega x} \int_0^\infty \frac{d\tau}{\tau} e^{-x/\tau} y(\tau) \right] = \\ &= \int_0^\infty \frac{d\tau}{\tau} y(\tau) \int_0^\infty dx e^{i\omega x - x/\tau} \end{aligned} \quad (12.3)$$

(здесь мы изменили порядок интегрирования). Интеграл по x идентичен интегралу в (10.14). Поэтому получаем

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 - i\omega\tau}, \quad (12.4)$$

или, разделяя вещественную и мнимую части, согласно (2.8) и аналогично соотношениям (10.15) и (10.16),

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (12.5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega\tau d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (12.6)$$

Для веществ, которые рассматриваются в настоящем параграфе, формулы (12.5) и (12.6) заменяют формулы Дебая (10.15) и (10.16), которые неприменимы к таким веществам. Смысл формул (12.5) и (12.6) станет яснее из обсуждения отклонения этих формул от формул Дебая.

Эти отклонения лучше всего рассматривать в связи с формой кривых $\varepsilon_2(\omega)$, изображающих зависимость мощности потерь от частоты. Для подробного обсуждения этого вопроса существенно, конечно, знать функцию распределения $y(\tau)$. Однако в предварительном порядке сразу же можно заметить, что $y(\tau)$ всегда положительна и что $\varepsilon_2(\omega)$ поэтому является суперпозицией дебаевских кривых $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ (см. фиг. 13) с различными положениями их соответствующих максимумов. Поэтому результирующая кривая $\varepsilon_2(\omega)$ (если предполагать, что она имеет один максимум) должна иметь большую полуширину, чем отдельная дебаевская кривая, максимум которой совпадает с максимумом этой результирующей кривой.

В качестве простого примера [20] рассмотрим модель, в которой каждая молекула имеет два положения равновесия с противоположными направлениями моментов диполей и с равными энергиями в основном состоянии, как и в случае неупорядоченных твердых тел. Однако в отличие от твердого тела потенциальный барьер между двумя

положениями равновесия в этой модели имеет различную высоту для каждой молекулы. Предположим теперь, что высоты потенциальных барьеров H равномерно распределены в интервале между H_0 и $H_0 + v_0$, т. е.

$$H = H_0 + v, \quad 0 \leq v \leq v_0. \quad (12.7)$$

Тогда, если N_0 — полное число диполей в единице объема, то часть их, для которых высоты потенциальных барьеров H лежат в интервале dv вблизи $H_0 + v$, равна

$$N_0 \frac{dv}{v_0}. \quad (12.8)$$

Для разбавленных растворов взаимодействием диполей можно пренебречь. Тогда, как показано в §§ 4 и 6, вклад полярных молекул в ϵ_s не зависит от H и, следовательно, одинаков для всех молекул, т. е. равен $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/N_0$ на одну молекулу. Индивидуальное время релаксации τ , однако, зависит от H , согласно равенствам (11.3) и (11.8). Следовательно, используя (12.7) и считая коэффициент A постоянным, будем иметь

$$\tau = \tau_0 e^{v/kT}, \quad \tau_0 = \frac{\pi}{2\omega_a} A e^{H_0/kT}. \quad (12.9)$$

Индивидуальные времена релаксации лежат, таким образом, в области

$$\tau_0 \leq \tau \leq \tau_1, \quad \text{где } \tau_1 = \tau_0 e^{v_0/kT}. \quad (12.10)$$

Для нахождения функции распределения $y(\tau)$ заметим, что $y(\tau) = 0$ вне области (12.10). Теперь, рассматривая τ как функцию v , из равенства (12.1) при использовании (12.9) получаем

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \int_{\tau_0}^{\tau_1} y(\tau) d\tau = \int_0^{v_0} y(\tau) \frac{d\tau}{dv} dv = \frac{1}{kT} \int_0^{v_0} y(\tau) \tau(v) dv. \quad (12.11)$$

Это означает, что $y(\tau) \tau (dv/kT)$ есть вклад молекул с H в интервале dv в статическую диэлектрическую проницаемость. С другой стороны, мы видим, что этот вклад, приходящийся на одну молекулу, есть $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/N_0$ неза-

висимо от v . Следовательно, поскольку выражение (12.8) дает число молекул с H в интервале dv , мы имеем

$$\frac{y(\tau) \tau dv}{kT} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{N_0} N_0 \frac{dv}{v_0}, \quad (12.12)$$

или

$$y(\tau) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{kT}{v_0} \frac{1}{\tau}, \text{ если } \tau_0 \leq \tau \leq \tau_1 = \tau_0 e^{v_0/kT}, \quad (12.13)$$

$$y(\tau) = 0, \text{ если } \tau < \tau_0 \text{ и } \tau > \tau_1.$$

Вышеприведенная функция распределения, соответствующая равномерному распределению высот потенциальных барьеров в области шириной v_0 , зависит от температуры. В частности, ее относительная ширина $(\tau_1 - \tau_0)/\tau_0$ уменьшается с повышением температуры, так как

$$\frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0} = e^{v_0/kT} - 1. \quad (12.14)$$

Диэлектрические проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 могут быть теперь получены путем подстановки выражения (12.13) для $y(\tau)$ в (12.5) и (12.6). Интегрирование в этом случае проводится элементарно; в результате получаем

$$\epsilon_1(\omega) - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[1 - \frac{kT}{2v_0} \ln \left(\frac{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2v_0/kT}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right) \right], \quad (12.15)$$

$$\epsilon_2(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{kT}{v_0} [\operatorname{arctg}(\omega \tau_0 e^{v_0/kT}) - \operatorname{arctg}(\omega \tau_0)]. \quad (12.16)$$

Эти соотношения заменяют формулы Дебая (10.15) и (10.16) для рассматриваемой модели. В этом случае $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, являющиеся функциями частоты, зависят от двух параметров: времени релаксации τ_0 и величины v_0/kT , определяющей ширину интервала времен релаксации (12.14). Формулы Дебая получены при $v_0/kT = 0$; поэтому они содержат только один параметр. Формулу кривой ϵ_2 можно видеть на фиг. 14, где изображен график зависимости $\epsilon_2(\omega)/\epsilon_2(\omega_m)$ от ω/ω_m , причем ω_m — частота, при которой ϵ_2 имеет максимум.

Можно видеть, что с возрастанием значений второго параметра v_0/kT кривая становится более пологой. Поло-

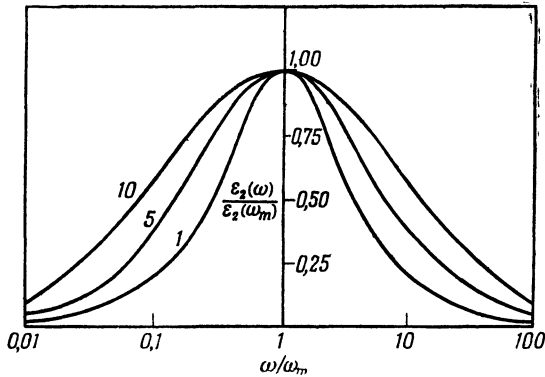
жение максимума кривой $\varepsilon_2(\omega)$ легко получить из (12.16) из условия

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} = 0 \text{ при } \omega = \omega_m.$$

Это приводит к следующему выражению для ω_m :

$$\omega_m = \frac{1}{\tau_0} e^{-v_0/2kT} = \frac{1}{\sqrt{\tau_0 \tau_1}}, \quad (12.17)$$

которое при $v_0 = 0$ совпадает, конечно, с соответствующим значением (10.22), полученным для формул Дебая.



Ф и г. 14. Зависимость диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega)$ от угловой частоты ω , согласно соотношению (12.19), при трех значениях параметра $\sqrt{\tau_1/\tau_0}$, равных 1, 5, 10.

Эти значения соответствуют интервалу высот потенциальных барьеров, ширина которого $v_0 = kT \ln(\tau_1/\tau_0)$. График зависимости величины $\varepsilon_2(\omega)/\varepsilon_2(\omega_m)$ от ω/ω_m дан в логарифмическом масштабе.

Подставляя ω_m из (12.17) в соотношение (12.16), получаем максимальное значение ε_2 :

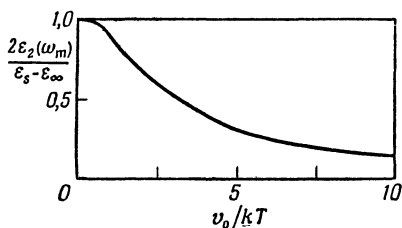
$$\varepsilon_2(\omega_m) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{kT}{v_0} [\operatorname{arctg}(e^{v_0/2kT}) - \operatorname{arctg}(e^{-v_0/2kT})]. \quad (12.18)$$

Эта величина снова при $v_0 = 0$ становится равной (10.23), но она уменьшается с ростом v_0/kT , как показано на фиг. 15.

С помощью равенств (12.14), (12.17) и (12.18) соотношение (12.16) можно записать в виде

$$\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_2(\omega_m)} = \frac{\operatorname{arctg}\left(\frac{\omega}{\omega_m} \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_0}}\right) - \operatorname{arctg}\left(\frac{\omega}{\omega_m} \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_1}}\right)}{\operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_0}}\right) - \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_1}}\right)}. \quad (12.19)$$

Из этого соотношения ясно видно зависимость $\varepsilon_2(\omega)$ от параметра $\tau_0/\tau_1 \leq 1$. При $\tau_0/\tau_1 = 1$ соотношение (12.19)



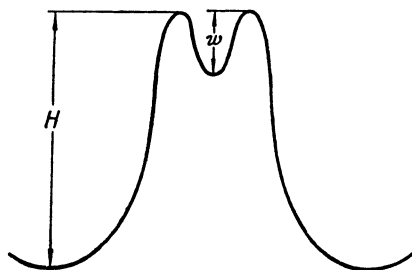
Ф и г. 15. Зависимость максимального значения диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega_m)$ от ширины v_0 интервала высот потенциальных барьеров.

совпадает с соответствующим равенством § 10; и чем меньше τ_0/τ_1 , т. е. чем больше v_0 , тем большее отклонение (12.19) от дебаевской кривой.

Вышеприведенные формулы основаны на допущении о равномерном распределении высот потенциальных барьеров по интервалу v_0 , которое приводит к интервалу времен релаксации, даваемому соотношением (12.14), и к функции распределения (12.13). Это допущение может показаться довольно специальным. Однако можно легко показать, что поведение функции $\varepsilon_2(\omega)$ в основной области поглощения изменяется, но мало, если функцию распределения (12.13) заменить любой другой сравнительно гладкой функцией, которая принимает большие значения в интервале между τ_0 и τ_1 и мала вне этого интервала. Поэтому, вообще говоря, можно считать, что по соседству с максимумом $\varepsilon_2(\omega)$ эта функция определяется двумя параметрами, а именно угловой частотой ω_m , при которой $\varepsilon_2(\omega)$ имеет максимум, и шириной интервала времен релакса-

ции $\tau_1 - \tau_0$. Нужно помнить, что абсолютное значение $\varepsilon_2(\omega)$ определяется тогда через $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ с помощью феноменологического соотношения (2.18).

В отличие от поведения $\varepsilon_2(\omega)$ в основной области поглощения ход кривой $\varepsilon_2(\omega)$ вне этой области может быть очень чувствительным к малым изменениям функции распределения $y(\tau)$ для значений τ вне интервала $\tau_0 < \tau < \tau_1$, который содержит основную массу значений времен релаксации. Однако эти последние, хотя они и весьма много-



Фиг. 16. Потенциальная яма глубиной w , обусловленная тепловыми флуктуациями.

численны, дают обычно лишь малые вклады в $\varepsilon_2(\omega)$, если $\omega\tau_0 \ll 1$ и $\omega\tau_1 \gg 1$. Эти вклады могут быть меньше вкладов небольшого числа времен релаксации, близких к $\tau \sim 1/\omega$, которые дают максимальный вклад при частотах, лежащих вне основной полосы поглощения.

Для многих веществ значение $\varepsilon_2(\omega)$ не приближается к нулю вне основной области поглощения, но остается малым и очень медленно изменяется с частотой [28]. Это можно объяснить, если допустить достаточно широкий интервал времен релаксации. Гартон [27] предположил, что эта остаточная абсорбция может быть связана с образованием временных дополнительных положений равновесия молекул благодаря тепловым флуктуациям. Вероятность возникновения вследствие тепловых флуктуаций такой потенциальной ямы глубины w , лежащей в интервале от w до $w + dw$ (фиг. 16), пропорциональна

величине

$$\exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right) d\omega. \quad (12.20)$$

Это предположение является правдоподобным, хотя и не доказанным. Покажем, что указанное допущение приводит к значениям $\varepsilon_2(\omega)$, практически не зависящим от частоты, для частот, достаточно удаленных от основной области поглощения.

Пусть H — высота потенциального барьера, измеренная от нормального (невозмущенного) положения молекулы, вблизи которой образовалась временная потенциальная яма глубиной ω . Согласно формуле (11.3), времена, в течение которых молекулы находятся вблизи временного и нормального положений равновесия, соответственно равны

$$\tau = B e^{\omega/kT} \text{ и } \tau_0 = B_0 e^{H/kT}; \quad (12.21)$$

при этом вводится дальнейшее допущение, что временное положение равновесия существует в течение времени, которое велико по сравнению с $\tau + \tau_0$. Коэффициенты B и B_0 считаются не зависящими от ω . Полагая, что $\tau \ll \tau_0$, получаем для относительной вероятности нахождения этой молекулы во временном положении равновесия величину $\tau/(\tau + \tau_0) \approx \tau/\tau_0$. Среднее число молекул в таких положениях при учете (12.20) и (12.21) оказывается пропорциональным величине

$$\frac{\tau}{\tau_0} e^{-\omega/kT} d\omega = \frac{\tau}{\tau_0} \frac{B}{\tau} \frac{d\omega}{d\tau} d\tau = \frac{B}{\tau_0} kT \frac{d\tau}{\tau} \sim \frac{d\tau}{\tau}. \quad (12.22)$$

Каждая молекула дает вклад в $\varepsilon_2(\omega)$, пропорциональный $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$. Поскольку также $\omega > 0$, наименьшее значение τ можно взять равным $\tau = B$. При больших значениях τ , близких к $\tau = \tau_0$, настоящее рассмотрение становится несправедливым и τ_0 будет использоваться лишь как верхний предел значений τ . Однако это ограничение не является существенным, так как вблизи $\tau = \tau_0$ основной вклад в $\varepsilon_2(\omega)$ обязан переходам между постоянными положениями равновесия, которые в этом случае значительно более многочисленны.

Таким образом,

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \int_B^{\tau_0} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \frac{d\tau}{\tau} = \text{arctg } \omega\tau_0 - \text{arctg } B\omega \quad (12.23)$$

для частот более высоких, чем частота, соответствующая основной области поглощения, т. е. для $\omega\tau_0 \gg 1$. Если, в частности,

$$\frac{1}{\tau_0} \ll \omega \ll \frac{1}{B}, \quad (12.24)$$

то $\varepsilon_2(\omega)$ практически не зависит от ω . Здесь $1/B$, вероятно, будет представлять собой очень высокую частоту.

Данное рассмотрение основано на предположении, что взаимодействием между диполями можно пренебречь. Представляется вероятным, что взаимодействие диполей должно всегда приводить к уширению дебаевской кривой поглощения, так как энергия молекулы в положении равновесия при взаимодействии может иметь целый ряд значений, зависящих от положений соседних молекул. Таким образом, следует ожидать, что высоты потенциальных барьеров будут соответственно изменяться. Однако в рассматриваемом случае время, которое молекула проводит в данном положении равновесия, того же порядка, что и время, в течение которого высота потенциального барьера остается постоянной. Попытка учета взаимодействия при этих условиях наталкивается на большие математические трудности, и решение задачи для этого случая еще не получено.

§ 13. РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

В § 9 было указано, что следует ожидать существования двух типов диэлектрических потерь. 1) Потери, обусловленные смещением зарядов, упруго связанных с положениями равновесия; такие заряды испытывают колебания с собственной частотой $\omega_0/2\pi$, и мощность потерь (а следовательно, и ε_2) должна иметь максимум вблизи этой частоты (резонансной частоты). 2) Потери, обусловленные переходами зарядов или диполей между положе-

ниями равновесия, разделенными потенциальным барьером. Такие переходы описываются с помощью времени релаксации τ , и в этом случае потери будут иметь максимум вблизи частоты $1/2\pi\tau$, как показано в §§ 10—12. Эта частота обычно сильно зависит от температуры в отличие от резонансной частоты в случае «1». Главной целью настоящего параграфа является вывод выражения для комплексной диэлектрической проницаемости в том случае, когда имеет место резонансное поглощение (случай «1»).

В нашу задачу входит рассмотрение лишь простейшего случая. Затем будет показано, что требуемая формула может быть выведена из очень общих предположений без выбора конкретной частной модели. Будем применять тот же метод, который уже был использован в § 10 для вывода формул Дебая. В этом выводе считалось, что поляризация вещества устанавливается во времени по экспоненциальному закону. Это нельзя считать справедливым в настоящем случае упругих смещений зарядов. Следовало бы скорее ожидать, что в этом случае имеют место затухающие колебания с частотой $\omega_0/2\pi$ около равновесного значения поляризации, которые уже рассмотрены в § 9. Поэтому мы должны полагать, что вместо функции вида (10.1) $\alpha(t)$ имеет вид

$$\alpha(t) = \gamma e^{-t/\tau} \cos(\omega_0 t + \psi); \quad (13.1)$$

затем, используя равенство (9.1), выведем выражение для комплексной диэлектрической проницаемости ϵ . Функция $\alpha(t)$, задаваемая равенством (13.1), содержит две константы γ и ψ , которые будут определены ниже.

Напомним читателю, что $\alpha(t)$ является макроскопической характеристикой, соответствующей поведению поляризации всего диэлектрика. Было бы неправильно описывать колебания отдельной молекулы (в отсутствие поля) функцией типа (13.1), так как в состоянии равновесия это привело бы к нулевой амплитуде колебаний и, следовательно, не позволило бы учитывать теплового движения.

Подставляя выражение (13.1) для $\alpha(t)$ в равенство (9.1), найдем комплексную диэлектрическую прони-

цаемость ε

$$\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_\infty &= \gamma \int_0^\infty e^{-x/\tau} \cos(\omega_0 x + \psi) e^{i\omega x} dx = \\ &= \frac{\gamma\tau}{2} \left[\frac{e^{i\psi}}{1 - i(\omega_0 + \omega)\tau} + \frac{e^{-i\psi}}{1 + i(\omega_0 - \omega)\tau} \right] = \\ &= \frac{\gamma\tau}{2} \cos \psi \left[\frac{1 + i \operatorname{tg} \psi}{1 - i(\omega_0 + \omega)\tau} + \frac{1 - i \operatorname{tg} \psi}{1 + i(\omega_0 - \omega)\tau} \right]. \quad (13.2) \end{aligned}$$

В качестве следующего шага определим две константы γ и ψ , рассматривая предельные случаи очень низких и очень высоких частот. Низкими будем считать частоты, которые много меньше ω_0 ($\omega \ll \omega_0$) и лежат вне основной области поглощения, т. е. в области, где ε_2 очень мало и поэтому диэлектрическая проницаемость является практически вещественной. В этой области частот ε будет приближаться к постоянному значению, например,

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon, \quad \omega \ll \omega_0, \quad (13.3)$$

где $\Delta\varepsilon$ — вещественная величина. Это значение диэлектрической проницаемости будет справедливо при сравнительно низких частотах вплоть до частот, при которых начинается другая область поглощения. При отсутствии других областей поглощения значение (13.3) представляет собой статическую диэлектрическую проницаемость. С другой стороны, высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ равна значению ε справа от максимума поглощения (высокие частоты), т. е. в той области частот, в которой ε_2 также очень мало.

Сравнивая формулы (13.3) и (13.2) и пренебрегая ω по сравнению с ω_0 , получаем первое условие для определения γ и ψ :

$$\Delta\varepsilon = \gamma\tau \frac{\cos \psi - \omega_0\tau \sin \psi}{1 + \omega_0^2\tau^2} = \gamma\tau \cos \psi \frac{1 - \omega_0\tau \operatorname{tg} \psi}{1 + \omega_0^2\tau^2}. \quad (13.4)$$

Второе условие имеет более тонкий характер и относится к поведению ε при $\omega \gg \omega_0$. При этих частотах ω_0 пренебрежимо мала по сравнению с ω , так что вместо (13.2) имеем

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \gamma\tau \frac{\cos \psi}{1 - i\omega\tau}, \quad \omega \gg \omega_0. \quad (13.5)$$

С другой стороны, при $\omega \gg \omega_0$ влияние возвращающей силы за время одного периода $1/\omega$ должно быть пренебрежимо мало. Поэтому для этой области частот мы вправе ожидать выполнения соотношений теории Дебая при условии, что статическая диэлектрическая проницаемость дается выражением (13.3). Таким образом, заменяя $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ на $\Delta\epsilon$ в (10.13), получаем

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{\Delta\epsilon}{1 - i\omega\tau}, \quad \omega \gg \omega_0. \quad (13.6)$$

Сравнивая формулы (13.6) и (13.5), находим

$$\Delta\epsilon = \gamma\tau \cos \psi. \quad (13.7)$$

Равенство (13.7) является вторым условием для определения констант γ и ψ . Из равенств (13.4) и (13.7) приходим теперь к формуле

$$\omega_0\tau = -\operatorname{tg} \psi. \quad (13.8)$$

Подставляя (13.7) и (13.8) в формулу (13.2), получаем, наконец, искомую формулу¹⁾ (см. [22, 23, 85]):

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \left[\frac{1 - i\omega_0\tau}{1 - i(\omega_0 + \omega)\tau} + \frac{1 + i\omega_0\tau}{1 + i(\omega_0 - \omega)\tau} \right] \quad (13.9)$$

или, разделяя вещественную и мнимую части, согласно (2.8), имеем

$$\epsilon_1(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)\tau^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)\tau^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right] \quad (13.10)$$

и

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right]. \quad (13.11)$$

Эти формулы определяют диэлектрические проницаемости в простейшем случае резонансного поглощения. Во многих практических случаях $\Delta\epsilon$ — малая величина, так что ϵ_1 приближенно равно ϵ_∞ . В этих случаях угол

¹⁾ Другой вывод формулы (13.9) дан в § 4 приложения А.

потерь, согласно (2.5), дается соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \approx \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_\infty}, \quad \text{если } \Delta\varepsilon \ll 1. \quad (13.12)$$

Если $\Delta\varepsilon$ мало, то эту величину трудно определить экспериментально с достаточной точностью путем непосредственного измерения. Однако из (2.18) следует соотношение

$$\Delta\varepsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon_2(\omega) \frac{d\omega}{\omega} = \frac{2}{\pi} \int \varepsilon_2 d(\ln \omega), \quad (13.13)$$

которое может быть тогда использовано вместо предыдущего соотношения. Это соотношение справедливо в настоящем случае, что можно проверить, подставляя в (13.13) выражение для ε_2 из формулы (13.11).

Перейдем теперь к более детальному обсуждению вопроса о диэлектрических потерях ($\sim \varepsilon_2$). При постоянной температуре ε_2 как функция ω имеет максимум, когда $\omega = \omega_m$, причем величина

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{1 + \omega_0^2 \tau^2} \quad (13.14)$$

может быть найдена из условия $\partial\varepsilon_2/\partial\omega = 0$. Тогда максимальное значение ε_2 , которое определяется путем подстановки (13.14) в (13.11), будет равно

$$\varepsilon_2(\omega_m) = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \sqrt{1 + \omega_0^2 \tau^2} = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \omega_m \tau. \quad (13.15)$$

Будем теперь считать, что время релаксации τ зависит от температуры и уменьшается с ее возрастанием. Тогда

$$\omega_m \approx \frac{1}{\tau} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2(\omega_m) \approx \frac{1}{2} \Delta\varepsilon, \quad \text{если } \omega_0 \tau \ll 1, \quad (13.16)$$

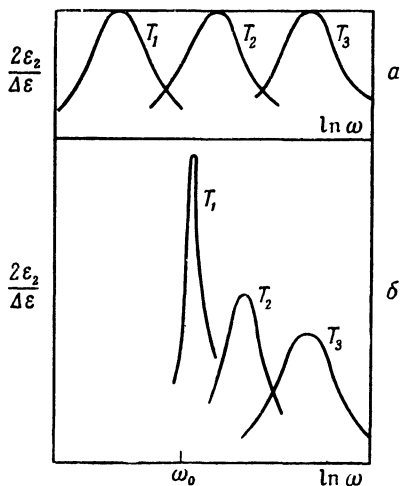
т. е. при очень высоких температурах. Но

$$\omega_m \approx \omega_0 \quad \text{и} \quad \varepsilon_2(\omega_m) \approx \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \omega_0 \tau, \quad \text{если } \omega_0 \tau \gg 1, \quad (13.17)$$

т. е. при очень низких температурах. Сравнение с равенствами (10.23) показывает, что случай (13.16) приводит к поведению, соответствующему «дебаевскому поглощению».

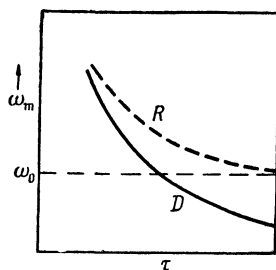
Без детального рассмотрения специальных моделей невозможно, однако, сказать, будет ли эта область достигаться при температурах, соответствующих твердому состоянию. Предельный случай (13.17) достаточно низких температур приводит к типичному резонансному поглощению. В отличие от дебаевского поглощения угловая частота ω_0 , соответствующая максимуму поглощения, не

зависит от температуры, но резонансный пик становится уже и выше при понижении температуры, т. е. при увеличении $\omega_0\tau$. На фиг. 17 и 18 дано сравнение



Фиг. 17. Схематическая зависимость диэлектрических потерь от частоты при трех различных температурах $T_1 < T_2 < T_3$.

a — дебаевский случай; *b* — резонансный случай.



Фиг. 18. Зависимость угловой частоты ω_m , при которой диэлектрические потери имеют максимум, от времени релаксации τ .

Сплошная кривая (D) соответствует дебаевскому случаю, штриховая кривая (R) — резонансному случаю.

качественных кривых дебаевского и резонансного поглощения при разных температурах.

В оригинальных работах рассмотрен более детально ряд моделей и показана применимость к ним формул (13.9)—(13.11). Соответствующие выкладки являются значительно более сложными, чем вывод, приведенный выше, но они могут рассматриваться как более строгие (см. § 4

приложения А). Переходы между вращательными уровнями в газах рассмотрены Ван-Флеком и Вайскофтом [85] и Ван-Флеком [84]. В газах релаксационные процессы обусловлены столкновениями между молекулами. Поэтому можно ожидать, что τ уменьшается с возрастанием давления и с повышением температуры. При тех давлениях и температурах, когда $\omega_0\tau \ll 1$, максимум поглощения, согласно (13.16), лежит вблизи частоты $\omega_m = 1/\tau$. Следовательно, в этой области $\omega \gg \omega_0$, так что величиной ω_0 можно пренебречь.

Поэтому в основной области поглощения формулы Дебая выполняются, если $\omega_0\tau \ll 1$. При малых давлениях, однако, $\omega_0\tau \gg 1$, и основной максимум поглощения, согласно (13.17), лежит вблизи резонансной частоты ω_0 .

Резонансное поглощение может быть также существенным в твердых диэлектриках, содержащих полярные молекулы с большими моментами инерции [22, 23, 34, 75]. Резонанс в этом случае обусловлен вращательными колебаниями молекул около их равновесных положений. Однако вопрос о поведении времени релаксации в этом случае еще не исследован.

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ

Цель настоящей главы состоит в том, чтобы показать, как общая теория, развитая в предыдущих главах, может быть применена для обсуждения свойств диэлектрических материалов.

Мы намерены остановиться на некоторых важных типах материалов (как, например, неполярные твердые тела, ионные кристаллы, дипольные жидкости и т. д.); однако эту главу следует рассматривать не как попытку систематического обсуждения свойств диэлектрических материалов, но скорее как набор типичных примеров.

§ 14. СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А т о м ы

Настоящий параграф мы начнем с обсуждения структуры и диэлектрических свойств атомов и молекул, которое приводит к классификации диэлектрических материалов по их структуре. Атом, как известно, состоит из положительно заряженного ядра, окруженного электронами, которые точно компенсируют его заряд и общая масса которых очень мала по сравнению с массой ядра. При добавлении или удалении одного или нескольких электронов получается отрицательный или положительный ион. В стационарном состоянии электрический дипольный момент атома (или иона относительно его ядра) равен нулю.

Согласно очень общей квантовомеханической теореме, под влиянием внешних (статических или переменных)

электрических полей электроны в атоме ведут себя подобно совокупности классических гармонических осцилляторов, частоты и другие свойства которых могут быть уточнены, что нам, однако, не требуется. Обычно эти частоты равны или выше частот видимого света и поэтому значительно превышают частоты электрических полей, рассматриваемых в настоящей книге. Поэтому под действием внешнего электрического поля \mathbf{f} будет индуцироваться электрический диполь $\mathbf{m}_{\text{опт.}}$, который имеет все характеристики диполя, обусловленного упругим смещением электрических зарядов (электронов), рассмотренные в случае «1», § 4 и 9. В тех областях напряженностей поля и частот, которые здесь обсуждаются, величина индуцированного дипольного момента $m_{\text{опт.}}$ пропорциональна напряженности поля f , но не зависит от частоты и не сдвинута по фазе относительно поля. Эти свойства атома можно описывать с помощью постоянной поляризуемости $\alpha_{\text{опт.}}$:

$$\mathbf{m}_{\text{опт.}} = \alpha_{\text{опт.}} \mathbf{f}. \quad (14.1)$$

Возникающую при этом поляризацию будем называть «оптической» поляризацией с целью показать, что соответствующие характеристические частоты обычно лежат в оптическом диапазоне. Эту поляризацию также часто называют электронной поляризацией, так как она обусловлена смещением электронов; однако последнее описание может оказаться ошибочным, как это будет показано ниже в настоящем параграфе.

Молекулы

Рассмотрим теперь двухатомную молекулу AB , состоящую из двух атомов A и B . Вследствие взаимодействия между атомами, приводящего к химической связи, распределение электронов в молекуле отличается от того, которое получается при простой суперпозиции распределений электронов в свободных атомах A и B . Однако это распределение должно иметь аксиальную симметрию относительно линии, соединяющей ядра двух атомов. Поэтому следует ожидать, что двухатомная молекула обладает дипольным моментом, направление которого совпа-

дает с линией $A-B$. Исключение составляет случай двух одинаковых атомов ($A=B$), дипольный момент которых должен быть равен нулю вследствие симметрии.

Таким образом, например, молекулы HCl или CO имеют дипольный момент в отличие от молекул H_2 , O_2 или Cl_2 . Величина дипольного момента дает ценную информацию о распределении электронов. Так, большой дипольный момент HCl ($\mu \sim 1 \cdot 10^{-18}$ CGSE $\equiv 1$ дебай) по сравнению с дипольным моментом CO ($\mu \sim 0,1$ дебай) дает основание считать, что молекула HCl (но не молекула CO) состоит из положительного и отрицательного ионов $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Под влиянием внешнего электрического поля f в молекуле индуцируется средний дипольный момент m , который, согласно § 4 и 9, может рассматриваться состоящим из двух частей: 1) момент, обусловленный упругим смещением зарядов, и 2) момент, создаваемый изменением средней ориентации постоянных диполей молекул. Первый в свою очередь слагается из моментов, соответствующих различным нормальным колебаниям. Ввиду большого различия в массах электронов и ядер имеется группа нормальных колебаний, которая практически полностью обусловлена смещением электронов относительно ядра. Собственные частоты этих колебаний лежат обычно в оптическом диапазоне, видимом или ультрафиолетовом. С другой стороны, собственные частоты колебаний ядер обычно лежат в инфракрасном диапазоне. Они должны содержать также смещения электронов относительно соответствующих ядер, поскольку при изменении расстояния между ядрами изменяется взаимодействие электронов с ядрами. Таким образом,

$$m = m_{\text{опт.}} + m_{\text{инф.}} + m_d, \quad (14.2)$$

где первые два члена обусловлены упругими смещениями с собственными частотами в оптическом и инфракрасном диапазонах, а m_d —момент, обусловленный ориентацией диполя.

Величины $m_{\text{опт.}}$ и $m_{\text{инф.}}$ часто означают электронную и атомную поляризации соответственно, что, строго говоря, является ошибочным, поскольку величина $m_{\text{инф.}}$ содержит также члены, обусловленные электронными смещениями. Так как частоты, рассматриваемые в настоя-

щей книге, лежат ниже всех собственных частот, то соотношения

$$m_{\text{опт.}} = \alpha_{\text{опт.}} f, \quad m_{\text{инф.}} = \alpha_{\text{инф.}} f \quad (14.3)$$

должны выполняться при постоянных значениях поляризуемостей $\alpha_{\text{опт.}}$ и $\alpha_{\text{инф.}}$, не зависящих от частоты, или температуры.

Многоатомные молекулы ведут себя подобно двухатомным, для которых средний дипольный момент, индуцированный внешним полем, может рассматриваться, как суперпозиция трех членов в соответствии с (14.2): два члена представляют упругие смещения с собственными частотами в оптическом и инфракрасном диапазонах соответственно и третий — ориентацию диполей. Первые могут быть получены из «оптической» и «инфракрасной» поляризуемостей $\alpha_{\text{опт.}}$ и $\alpha_{\text{инф.}}$, согласно (14.3); значение же последнего зависит от дипольного момента молекулы (см. § 6).

Определение дипольного момента представляет большой интерес для исследования структуры молекул. Например, тот факт, что молекула CO_2 не обладает постоянным дипольным моментом, приводит к заключению, что все три атома должны быть расположены на одной прямой, причем атом углерода находится посередине между двумя атомами кислорода. В отличие от этого молекула H_2O имеет постоянный дипольный момент, который свидетельствует о том, что H_2O является «треугольной» молекулой.

Метод дипольных моментов широко применяется в стереохимии, однако подробное обсуждение подобных вопросов выходит за рамки настоящей книги. Читатель может найти примеры и ссылки на литературу во вполне современной книге Ле-Февра [45] или в статье Саттона [74]. Изложение этого вопроса можно также найти в более ранних книгах Дебая [10] и Смайта [72].

Следует указать на два качественные правила, относящиеся к большим молекулам. Большие молекулы часто содержат несколько дипольных молекулярных групп, таких, как гидроксильная группа $\text{O}-\text{H}$ или кетонная группа $\text{C}=\text{O}$. В достаточно хорошем приближении можно считать, что вклад таких групп в полный момент любой молекулы равен дипольному моменту группы. Тогда

полный момент такой молекулы будет равен векторной сумме дипольных моментов всех групп, составляющих молекулу. Очевидно, что это правило не может быть точным по нескольким причинам; одна из них заключается в том, что взаимодействие между группами влияет на их индивидуальные моменты.

Второе правило относится к оптической поляризуемости больших молекул. Как было отмечено выше, оптическая поляризация обусловлена смещением электронов, если считать, что все ядра сохраняют фиксированные положения. Очевидно, что наибольший вклад в оптическую поляризацию дают электроны с наименьшей энергией связи, т. е. валентные электроны. Поведение этих электронов в молекуле отличается от поведения их в изолированном атоме. Так, например, оптическая поляризуемость молекулы CO_2 отличается от суммы поляризуемостей атома углерода и двух атомов кислорода. С другой стороны, в достаточно хорошем приближении можно считать, что распределение электронов в молекулярных группах не зависит от типа молекулы, в которую эти группы входят, как, например, в приведенном выше случае дипольного момента таких групп. При применении этого правила следует помнить, что поляризуемости таких групп часто зависят от направления. Для кетонной группы $\text{C}=\text{O}$, например, поляризуемость в направлении линии, соединяющей два атома, отличается от поляризуемости в перпендикулярном этой линии направлении.

Классификация диэлектриков

Введенное выше разделение поляризации на три типа имеет весьма общий характер. Оно сразу приводит к делению диэлектрических материалов на следующие три класса.

1. Неполлярные вещества, обладающие лишь оптической поляризацией.

2. Полярные вещества, обладающие оптической и инфракрасной поляризацией.

3. Дипольные вещества, которые в дополнение к указанным видам поляризации имеют также поляризацию, обусловленную ориентацией диполей.

В первом классе материалов (неполярные вещества) электрическое поле создает лишь упругое смещение электронов. Этот класс содержит все диэлектрики, состоящие из отдельных атомов и находящиеся в газообразном, жидком или твердом состоянии. Примерами могут служить алмаз, кислород (твердый, жидкий или газообразный), инертные газы и многие другие вещества. Диэлектрики второго класса (полярные вещества) обладают как оптической, так и инфракрасной поляризацией. Вещества этого типа могут содержать дипольные группы атомов, но эти группы должны испытывать под действием поля лишь упругое смещение. Если, однако, диполи имеют несколько положений равновесия, то вещество относится к третьему классу материалов.

Второй класс содержит прежде всего вещества, состоящие из молекул, полный дипольный момент которых равен нулю, хотя в состав этих молекул входят дипольные группы атомов. Примерами являются CO_2 , парафины $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (см. § 15), бензол C_6H_6 , четыреххлористый углерод CCl_4 и многие другие вещества в твердом, жидком или газообразном состояниях. Для большинства этих веществ инфракрасная поляризуемость мала по сравнению с оптической поляризуемостью. Поэтому с практической точки зрения свойства указанных полярных веществ подобны свойствам неполярных веществ. При достаточно низких температурах многие твердые тела, состоящие из дипольных молекул, переходят в рассматриваемую категорию, [потому что диполи в этих телах оказываются «замороженными», т. е. тепловая энергия оказывается недостаточной для поворота их в другое положение равновесия за разумное время. Однако наиболее характерными веществами полярного типа являются ионные кристаллы, которые могут иметь очень большую инфракрасную поляризуемость. Примерами таких веществ могут служить каменная соль (NaCl), другие щелочно-галоидные кристаллы, кристаллы TiO_2 и большинство других кристаллических солей. В отличие от молекулярных кристаллов, в узлах решетки которых расположены целые молекулы, ионные кристаллы содержат в каждом узле решетки по одному иону. Так, каменная соль, например, образует простую кубическую

решетку ионов Na^+ и Cl^- (см. § 18). В отличие от других диэлектриков большинство солей при плавлении становится (ионными) проводниками.

Все материалы, состоящие из дипольных молекул, относятся к третьему классу, если не рассматривать область очень низких температур, при которых, как было отмечено выше, диполи находятся в «замороженном» состоянии.

Процесс «замораживания» диполей в твердых телах при понижении температуры часто начинается сразу за критической точкой, при которой вещество претерпевает фазовый переход. Почти во всех этих материалах поворот диполя в другое положение равновесия связан с поворотом всей молекулы (например, для кетонов; см. § 17). Исключение составляет лед и некоторые другие кристаллы, в которых изменение направления диполя может быть получено путем перехода иона H^+ из одного положения равновесия в другое¹⁾.

§ 15. НЕПОЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

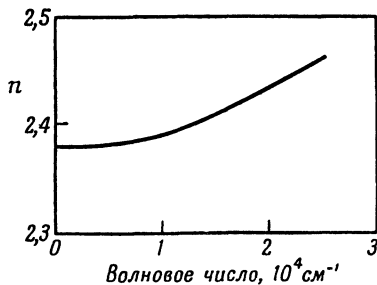
Простейший тип диэлектрических веществ характеризуется тем, что под действием поля в веществе возникают лишь упругие смещения электронов; он отнесен, согласно классификации в § 14, к классу неполярных диэлектриков. Для таких веществ наименьшая частота ν_0 , при которой возникает заметное поглощение, лежит обычно в видимом или ультрафиолетовом диапазоне. При всех частотах ν , достаточно малых по сравнению с ν_0 , диэлектрическая проницаемость не должна зависеть от частоты. Таким образом, при $\nu \ll \nu_0$ диэлектрическая проницаемость ϵ должна быть равна статической диэлектрической

¹⁾ В последние годы изучены релаксационные диэлектрические потери в щелочно-галлоидных кристаллах, обусловленные поворотом квазидиполей из одного положения равновесия в другое. Квазидиполями являются здесь, по-видимому, ассоциированные вакансии положительных и отрицательных ионов или пары, состоящие из двухвалентного положительного иона примеси и одновалентной катионной вакансии. Изменение направления диполя осуществляется путем перехода одновалентной катионной вакансии из одного положения равновесия в другое. — *Прим. пере*

проницаемости ϵ_s и должна удовлетворять соотношению Максвелла $\epsilon = n^2$; иначе говоря, соотношение

$$\epsilon_s = n^2 \quad (15.1)$$

должно быть справедливо при $\nu \ll \nu_0$. Уайтхед и Хаккет [91] проверили это соотношение для алмаза и нашли, что оно выполняется в пределах точности измерений. Они измерили диэлектрическую проницаемость при частотах между 500 и 3000 гц и получили значение $5,68 \pm 0,03$.



Ф и г. 19. Зависимость показателя преломления n алмаза от волнового числа, согласно измерениям Уайтхеда и Хекета [91].

Показатель преломления n был получен путем экстраполяции значений, измеренных при разных длинах волн в оптической области, в сторону длин волн, при которых n не зависит от длины волн. Правомочность этой экстраполяции иллюстрируется фиг. 19, из которой видно, что в области достаточно длинных волн $n^2 = 5,66$. То, что соотношение (15.1) выполняется для алмаза, означает, что поглощение электромагнитных волн при частотах, лежащих между 3000 гц и оптическими частотами, должна быть так мало, что [см. соотношение (2.18)] $(2/\pi) \int \epsilon_2 d\nu/\nu < 0,03$, если интегрирование распространяется на указанный диапазон частот. В действительности, алмаз обладает поглощением в инфракрасной области, но причина этого поглощения еще не выяснена. Выполнение вышеприведенного неравенства не дает оснований пола-

гать, что ϵ_2 мала при условии, что полосы поглощения достаточно узки.

Газы, состоящие из неполярных молекул, достаточно хорошо удовлетворяют тем условиям, при которых применима формула Клаузиуса—Мосотти (см. § 6 и 8 и приложение А, § 3). Этими условиями являются: 1) наличие лишь упругих смещений, 2) отсутствие недипольного (короткодействующего) взаимодействия между молекулами, 3) изотропия поляризуемости молекулы, 4) изотропия или кубическая симметрия расположения молекул. Условие «1» удовлетворяется для всех неполярных молекул; условие «2» выполняется до тех пор, пока расстояния между молекулами достаточно велики; условие «3» удовлетворяется только для сферических молекул; условие «4» всегда выполняется в газах.

Следовательно, отклонения можно ожидать для несферических молекул (не выполняется условие «3») и при очень высоких давлениях (нарушается условие «2»). Таким образом, эти условия выполняются для инертных газов. Основной метод проверки применимости формулы Клаузиуса—Мосотти состоит в измерении диэлектрической проницаемости газа в зависимости от его плотности. Число молекул в 1 см^3 можно получить с помощью числа Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$):

$$N_0 = \frac{d}{W} 6,02 \cdot 10^{23}; \quad (15.2)$$

здесь d — плотность, W — молекулярный вес.

Учитывая соотношения (6.34), (6.32) и (15.2), находим

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = 2,52 \cdot 10^{24} \frac{d}{W} \alpha. \quad (15.3)$$

Величину

$$p = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha \quad (15.4)$$

часто называют молярной поляризуемостью. Используя соотношение (15.3) и учитывая соотношение Максвелла (15.1), можно утверждать, что величина

$$p = \frac{W}{d} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (15.5)$$

является константой, не зависящей от плотности, температуры и частоты. Для инертных газов найдены следующие значения p (в см^3):

$$0,5 (\text{He}); 1,0 (\text{Ne}); 4,2 (\text{Ar}); 6,3 (\text{Kr}); 10 (\text{Xe}).$$

Возрастание поляризуемости с увеличением атомного веса обусловлено в основном ростом числа электронов на атом. Соотношение (15.1) выполняется для инертных газов также весьма точно.

Согласие формулы (15.5) с опытом имеет место и для многих других неполярных веществ в очень широком диапазоне значений плотности. Так, вместе с Ван-Флеком [83] заметим, что в случае O_2 правая часть (15.5) для газа (3,869) почти совпадает со значением (3,878) для жидкости, несмотря на то, что плотности газообразного и жидкого кислорода различаются более, чем в тысячу раз. Подобное согласие получено во многих других случаях. Ввиду того, что соотношение Максвелла выполняется, диэлектрическая проницаемость ϵ в формуле (15.5) может быть заменена на квадрат показателя преломления n^2 . Для азота, например, из измерений показателя преломления было найдено, что правая часть (15.5) изменяется меньше, чем на 1%, при изменении давления от 1 до 2000 атм.

При обсуждении смысла столь удивительного согласия экспериментальных данных с формулой (15.5) следует отметить, что, несмотря на большие изменения величины $\epsilon - 1$, наибольшие значения этой величины обычно меньше единицы. В этом случае даже в предположении полного отсутствия взаимодействия между молекулами имеет место хорошее согласие формулы с экспериментом. Это предположение [см. (6.14), (15.4) и (15.2)] приводит к соотношению

$$\epsilon - 1 \approx \frac{3d}{W} p. \quad (15.6)$$

Чтобы сравнить (15.5) и (15.6), заметим, что если ввести молекулярный объем v с помощью равенства

$$v = \frac{W}{d}, \quad (15.7)$$

то формулу (15.5) можно записать в виде

$$\varepsilon - 1 = \frac{3p/v}{1 - p/v}. \quad (15.8)$$

Таким образом,

$$\varepsilon - 1 = \frac{3p}{v} \left[1 + \frac{p}{v} + \left(\frac{p}{v} \right)^2 + \dots \right], \text{ если } \frac{p}{v} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} < 1. \quad (15.9)$$

Первый член в этом разложении дает соотношение (15.6). Члены высших порядков, которые приводят к формуле Клаузиуса—Мосотти, обычно малы. Так, в упоминавшемся выше случае азота p/v лишь немного превышает 0,1 при давлении 2000 атм. Формула Клаузиуса—Мосотти по сравнению с (15.6) в этом случае дает поправку только около 10%.

Кирквуд [40] исследовал влияние анизотропии поляризуемости молекул и нашел, что в случае наличия анизотропии формулу (15.9) нужно заменить на следующее соотношение:

$$\varepsilon - 1 = \frac{3p}{v} \left[1 + (1 + \sigma) \frac{p}{v} + \dots \right], \quad (15.10)$$

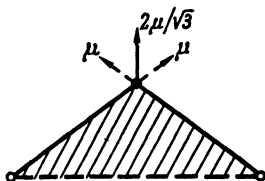
где величина σ является мерой анизотропии поляризуемости. Влияние этой и других поправок на величину ε обычно невелико, так как они изменяют лишь малый член второго порядка.

Имеется большое число материалов, которые, согласно классификации в § 14, должны быть отнесены к полярным веществам, но которые, однако, ведут себя практически так же, как неполярные. Эти материалы состоят из молекул, содержащих полярные группы, расположенные таким образом, что их результирующий дипольный момент обращается в нуль. Инфракрасная поляризуемость таких молекул очень часто настолько мала, что вкладом ее в диэлектрическую проницаемость можно пренебречь. Важным примером подобных материалов являются парафины; в дальнейшем мы покажем, почему дипольный момент молекулы парафина равен нулю.

Молекула нормального парафина $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ представляет собой цепочку групп CH_2 с группами CH_3

на обоих концах. Угол между смежными связями С—С очень близок к тетраэдрическому углу $\theta = 2 \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109^\circ$.

В твердых телах цепочка образует плоскую зигзагообразную ломаную линию (см. § 16, фиг. 28), но в жидкостях и газах это, вообще говоря, не имеет места. Здесь может возникать вращение около связи С—С (в качестве оси вращения), но считается, что оно не изменяет угла между связями. Каждая из групп CH_2 и CH_3 имеет дипольный момент. Рассмотрим направления этих моментов в предположении, что все четыре связи атомов углерода составляют между собой углы $2 \arccos(1/\sqrt{3})^1$.



Фиг. 20. Сплошная стрелка представляет момент диполя группы CH_2 , который лежит в плоскости С—С—С молекулы парафина.

Этот вектор может быть разложен на два вектора (пунктирные стрелки) по направлениям С—С.

Таким образом, если считать, что атом С занимает центр правильного тетраэдра, то связи направлены к его вершинам. Согласно § 14, связи С—С не должны иметь дипольного момента в противоположность связям С—Н, которые имеют момент. Результирующий момент группы CH_2 лежит поэтому всегда в плоскости С—С—С (фиг. 20) и направлен вдоль биссектрисы угла С—С—С

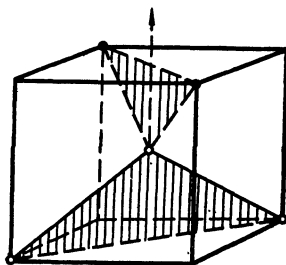
(между двумя смежными связями С—С), в то время как момент группы CH_3 направлен вдоль связи С—С.

Чтобы показать это, рассмотрим куб с атомом С в центре (фиг. 21). Тогда четыре связи направлены к четырем вершинам куба, не являющимся ближайшими соседями между собой. Эти вершины куба являются вершинами правильного тетраэдра. Таким образом, если μ — момент связи С—Н, то момент группы CH_2 равен $2\mu \cos(\theta/2) = 2\mu/\sqrt{3}$. Можно считать, что этот момент образован двумя диполями с моментами μ , направленными вдоль связей С—С (пунктирные стрелки на фиг. 20). Кроме того, мо-

¹⁾ Следует заметить, что на фиг. 28 даны расстояния между центрами групп CH_2 , измеренные с помощью рентгеновского анализа, но не расстояния между атомами углерода (С—С).

мент группы CH_3 , находящейся на конце цепочки, также эквивалентен диполю μ , имеющему направление связи $\text{C}-\text{C}$. Действительно, результирующий момент любой пары атомов H в группе CH_3 равен $2\mu/\sqrt{3}$ и направлен, как было уже показано, перпендикулярно к грани куба. (Предполагается, что диполи $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 одинаковы.) Этот результирующий момент образует, таким образом, угол $\arccos(1/\sqrt{3})$ с диагональю куба, на которой расположена одна из связей $\text{C}-\text{C}$, и, таким образом, вклад в дипольный момент группы CH_3 будет равен $(1/\sqrt{3})(2\mu/\sqrt{3})=2\mu/3$. Из группы CH_3 можно выделить три группы CH_2 ; но тогда каждый диполь CH будет учитываться дважды¹). Поэтому момент группы CH_3 равен $(3/2)(2\mu/3)=\mu$. Таким образом, молекула-цепочка парафина может рассматриваться состоящей из отрезков $\text{C}-\text{C}$ с диполем μ на каждом конце. Эти диполи на концах цепочки имеют противоположные направления, так что дипольный момент каждого отрезка $\text{C}-\text{C}$ и, следовательно, полный дипольный момент цепочки точно равны нулю²).

Приведем еще в качестве примера пентан C_5H_{12} , который при 30°C и давлении 1 атм имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon=1,82$. Показатель преломления пентана $n=1,36$ и, следовательно, $n^2=1,85$. Таким образом, соотношение Максвелла для пентана выполняется (отклонение лежит, вероятно, в пре-



Ф и г. 21. Атом углерода в молекуле парафина с четырьмя соседями: двумя атомами C и двумя атомами H .

Атомы углерода показаны светлыми кружками, а атомы водорода — черными. Стрелкой показан вектор дипольного момента группы. Линии, соединяющие центральный атом с его соседями, показывают скорее направления, в которых расположены соседи, чем расстояния. В действительности расстояния $\text{C}-\text{H}$ меньше, чем расстояния $\text{C}-\text{C}$.

¹) Группа CH_3 расположена на конце цепочки; поэтому атомы H находятся в трех вершинах куба на фиг. 21.— *Прим. перев.*

²) Дипольные моменты каждых двух соседних групп CH_2 , лежащие в плоскости $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, направлены противоположно и также взаимно уничтожаются.— *Прим. перев.*

Таблица 2

Давление, атм	ϵ	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$	$1/\nu$	$p=\nu \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$
1	1,82	0,216	0,613	0,356
12 000	2,33	0,308	0,907	0,339

делах ошибок эксперимента). Следовательно, вклад инфракрасной поляризуемости должен быть очень мал. В табл. 2 приведены результаты измерений Дэнфорта [9], показывающие, что формула Клаузиуса — Мосотти также применима к пентану в хорошем приближении.

Из табл. 2 снова можно видеть, что [см. (15.9)] $p/\nu \ll 1$ и что формула (15.9) в нулевом приближении дает более, чем две трети от истинного значения $\epsilon-1$. Более точное сравнение с формулой (15.10) показывает, что она удовлетворяет экспериментальным данным, если $\sigma \approx -0,05$. Отсюда следует, что формула (15.9) в следующем приближении (т. е. в первом важном для формулы Клаузиуса — Мосотти приближении) дает отклонение от эксперимента не более 5%.

Для иллюстрации большего вклада инфракрасной поляризации обратимся к измерениям Михелса и Хеймерса [50] и Михелса и Клерекопера [51] характеристик CO_2 . В молекуле CO_2 атомы расположены по прямой линии и поэтому молекула не имеет дипольного момента. Измерения дают значение 7,5 для $\nu(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$; с другой стороны, из оптических измерений следует, что $\nu(n^2-1)/(n^2+2)=6,7$. Следовательно, около 10% от статической поляризации в этом случае обусловлено инфракрасной поляризацией.

Сравнительно большой вклад дает инфракрасная поляризация в дипольных твердых телах при низких температурах, при которых диполи находятся в «замороженном» состоянии; эти вещества ведут себя аналогично неполярным (диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры в определенной области температур). Примером является случай кетонов, который будет обсужден более подробно в § 17.

§ 16. ДИПОЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА.
ГАЗЫ И РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

При не очень высоких давлениях статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s дипольных газов удовлетворяет неравенству $\epsilon_s - 1 \ll 1$. Поэтому ϵ_s должна удовлетворять соотношению (6.15), которое с учетом (15.2) может быть записано в следующем виде:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{4\pi}{3} 6,02 \cdot 10^{23} \frac{d}{W} \frac{\mu_v^2}{kT}. \quad (16.1)$$

Подставляя численные значения констант и выражая μ_v в дебаях (T —температура в $^\circ\text{K}$), получаем

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = 1,83 \cdot 10^4 \frac{d}{W} \frac{\mu_v^2}{T}. \quad (16.2)$$

Это соотношение, согласно § 6, было выведено в предположении, что взаимодействием между диполями можно пренебречь. Из сравнения (16.2) с формулами, которые получены без этого предположения [см. (6.36)], видно, что пренебрежение взаимодействием диполей приводит к ошибке порядка $(\epsilon_s - 1)^2$.

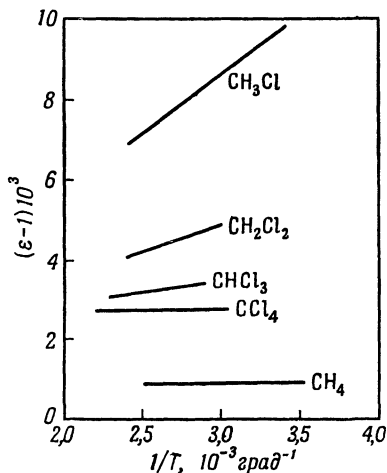
Так как никаких предположений относительно взаимодействия при выводе соотношения (16.1) или (16.2) не было сделано, измерения температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости газов делают возможным надежное определение дипольного момента μ_v свободных молекул. На фиг. 22 в качестве примера представлен график зависимости диэлектрической проницаемости CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 от величины, обратной температуре ($1/T$), по данным Зенгера [65].

Так как наибольшее значение $\epsilon_s - 1$ составляет лишь около 10^{-2} , то приведенные выше формулы должны выполняться с очень хорошей точностью. Как и требуется в соответствии с соотношениями (16.1) и (16.2), экспериментальные точки ложатся на прямую, наклон которой дает возможность вычислить дипольный момент на основе соотношений (16.1) или (16.2), если измерена плотность.

Результаты подобных измерений представляют также интерес для стереохимии. Так, тот факт, что дипольные моменты молекул метана (CH_4) и четыреххлористого угле-

рода (CCl_4) равны нулю (поскольку ϵ_s не зависит от T), говорит в пользу такой молекулярной структуры, при которой четыре атома водорода (или хлора) расположены в вершинах правильного тетраэдра с атомом углерода в центре.

Графики на фиг. 22 позволяют также определить значения ϵ_∞ путем экстраполяции прямых к $1/T=0$. Полученные значения ϵ_∞ незначительно превышают квадрат

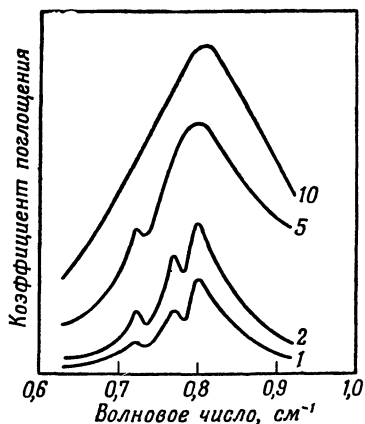


Фиг. 22. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости разных газов [65].

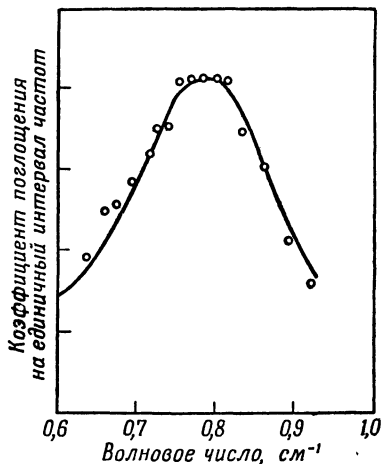
оптического показателя преломления n . Но разность $\epsilon_\infty - n^2$, как уже указывалось в § 15, очень мала для большинства молекул. Для газов эта разность, по-видимому, слишком мала, чтобы ее можно было измерить с помощью существующей в настоящее время экспериментальной техники.

Заметная частотная зависимость диэлектрической проницаемости и, следовательно, потери в дипольных газах должны отсутствовать вплоть до частот поглощения молекул, которые часто лежат в инфракрасной области. Для ряда молекул поглощение начинается, однако, при больших длинах волн, лежащих в ультракоротковолно-

вом диапазоне радиоволн. Такие газы обнаруживают в этом диапазоне резонансное поглощение, которое соответствует соотношениям, выведенным в § 13. Обсудим здесь кратко форму спектра поглощения аммиака, который вслед за Клитонем и Уильямсом [7] был весьма



Ф и г. 23. Спектр поглощения аммиака при давлениях 1, 2, 5 и 10 *см рт. ст.*, согласно Блини и Пенроузу [4].



Ф и г. 24. Вычисленный и измеренный спектр поглощения аммиака при давлении 10 *см рт. ст.*, согласно Блини и Пенроузу [4].

подробно исследован в сантиметровом диапазоне Блини и Пенроузом [4].

Аммиак (NH_3) имеет пирамидальные молекулы, и поглощение в нем связано с колебанием атома азота относительно плоскости, которую образуют три атома водорода. Спектр имеет ярко выраженную структуру, которая разрешается при давлениях ниже 5 *см рт. ст.*, как показано на фиг. 23. Форма отдельной линии поглощения должна определяться формулой (13.11), полученной при условии применимости концепции одного времени релаксации τ . Полагая, что $1/\tau$ пропорционально давлению газа, Блини и Пенроуз вычислили форму спектра поглощения при давлении 10 *см рт. ст.* с помощью формулы

(13.11), используя данные измерений при давлении 0,5 мм рт. ст. Из фиг. 24 видно, что результаты этих вычислений находятся в прекрасном согласии с экспериментальными данными. Однако при давлении 60 см рт. ст. согласие уже не будет таким хорошим.

Обратимся теперь к разбавленным растворам дипольных молекул в неполярных веществах. Будем считать, что концентрация дипольных молекул настолько мала, что взаимодействием между диполями можно пренебречь.

Тогда из формулы (6.19) следует, что статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s удовлетворяет соотношению, которое подобно соответствующему соотношению для газов, но содержит эффективный дипольный момент, зависящий от природы растворителя и от структуры дипольной молекулы. Этот эффективный дипольный момент может быть вычислен простым способом только в том случае, если молекула может быть аппроксимирована точечным диполем, находящимся в центре сферы с показателем преломления n . В этом случае соотношение (6.24) должно быть справедливо. Вообще говоря, мы можем положить

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{4\pi\mu_v^2 N_0}{3kT} \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2 (1 - \gamma)^2; \quad (16.3)$$

здесь ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость растворителя, N_0 — число дипольных молекул в единице объема, а γ — неизвестная величина, за исключением случая сферических молекул, для которого, согласно соотношению (6.24),

$$\gamma = \frac{2(\epsilon_0 - 1)(\epsilon_0 - n^2)}{(2\epsilon_0 + n^2)(\epsilon_0 + 2)}. \quad (16.4)$$

Из (16.4) следует, что $|\gamma|$ обычно много меньше единицы, но ввиду наличия множителя $\epsilon_0 - n^2$ величина γ может быть либо положительной, либо отрицательной. Основное заключение, которое мы можем сделать, состоит в следующем. Из экспериментальных данных о температурной зависимости ϵ_s невозможно вычислить дипольный момент μ_v свободной молекулы; вычисление дает лишь величину $\mu_v(1 - \gamma)$, которая обычно отличается от μ_c , хотя обычно лишь на малую величину.

Кроме влияния растворителя, одно из основных различий между газами и разбавленными растворами заключается в их поведении в переменных полях. Взаимодействие между дипольными молекулами и молекулами растворителя приводит к потерям энергии, максимум которых в широкой области температур приходится на интервал частот, соответствующий радиоволнам. Это обстоятельство приводит к новому способу определения важной величины $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, который не требует измерения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s . Если диэлектрические потери и, следовательно, мнимая часть $\epsilon_2(\omega)$ комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ (см. § 2) известны как функция частоты, то разность $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ может быть определена из соотношения (2.18), которое можно также записать в виде

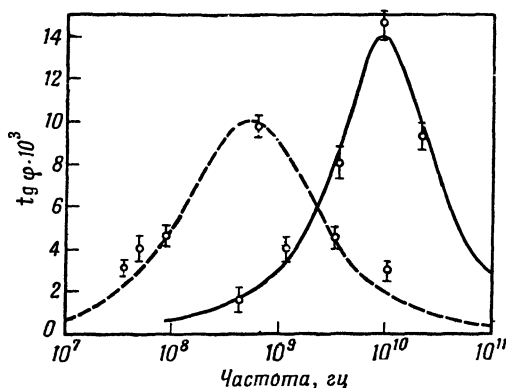
$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int \epsilon_2(\omega) d(\ln \omega) \quad (16.5)$$

и которое справедливо независимо от вида функции $\epsilon_2(\omega)$. Здесь интегрирование проводится по всему интервалу частот, при которых $\epsilon_2(\omega)$ имеет заметное значение. Можно ожидать, что указанный метод дает более точные значения $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, чем измерение статической диэлектрической проницаемости, поскольку ϵ_∞ очень близка к диэлектрической проницаемости растворителя ϵ_0 и $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ мало по сравнению с ϵ_0 в случае разбавленных растворов. Поэтому, чтобы получить значения $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ с разумной точностью, требуются очень точные измерения ϵ_s .

Исследование разбавленных растворов позволяет изучить поведение отдельных молекул независимо от дипольного взаимодействия. Полученные результаты будут представлять интерес для понимания свойств менее разбавленных растворов и чисто дипольных веществ.

Чтобы получить полную информацию, диэлектрические потери следует измерять в широком диапазоне частот при различных температурах. Поглощение может быть обычно описано с помощью формул Дебая (§ 10) или более общих формул (§ 12). Определение частотной зависимости дает возможность установить применимость формул Дебая. Если эти формулы применимы, то из измерений частотной зависимости можно определить значение времени релакса-

ции; в противном случае они позволят оценить ширину набора времен релаксации. Температурные измерения дают возможность получить температурную зависимость времени релаксации (или ширину и положение набора времен релаксации). В настоящее время в нашем распоряжении нет полной совокупности экспериментальных данных.



Ф и г. 25. Угол потерь разбавленного раствора бензофенона в бензоле (максимум вблизи частоты 10^{10} гц) и в парафине.

Экспериментальные точки взяты из работы Джексона и Паульса [37]. Сплошной линией представлена кривая Дебая [формулы (16.6) или (16.8) при $\beta=1$]; штриховая линия соответствует формуле (16,8) при $\beta=5$.

В качестве примера остановимся теперь на опытах Джексона и Паульса [37], которые измерили при одной температуре (19°C) частотную зависимость диэлектрических потерь разбавленных растворов дипольных молекул в бензоле и парафине. На фиг. 25 представлены экспериментальные значения $\text{tg } \varphi$ (φ —угол потерь) для растворов бензофенона (1 г на 100 см^3 при 19°C) в зависимости от частоты. Для раствора в бензоле эти значения лежат на кривой, которая отвечает формуле Дебая. В формулу (10.17), согласно соотношениям (10.22) и (10.23), а также при учете (10.29), можно ввести значения угловой частоты ω_m , при которой угол потерь имеет максимум (φ_m). Тогда

$$\text{tg } \varphi = \text{tg } \varphi_m \frac{2(\omega/\omega_m)}{1+(\omega/\omega_m)^2}, \quad (16.6)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}, \quad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \ll 1. \quad (16.7)$$

Тогда, как следует из (10.22), время релаксации равно $\tau = 1/\omega_m$.

В отличие от раствора бензофенона в бензоле раствор бензофенона в парафине характеризуется настолько широкой кривой поглощения, что она не согласуется с формулами Дебая. Согласно § 12, эта кривая может быть описана путем введения набора времен релаксации. Если, в частности, мы введем модель, в которой времена релаксации распределены между двумя значениями τ_0 и τ_1 , согласно функции распределения (12.13), то $\operatorname{tg} \varphi$ может быть получен путем деления соотношений (12.16) или (12.18) и (12.19) на $\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_s$ [см. (10.29)]. Таким образом, используя формулу (12.17), получаем

$$\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \varphi_m \frac{\operatorname{arctg} \left(\frac{\omega \beta}{\omega_m} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\omega}{\beta \omega_m} \right)}{\operatorname{arctg}(\beta) - \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\beta} \right)}, \quad (16.8)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \frac{\operatorname{arctg}(\beta) - \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\beta} \right)}{\ln \beta} \quad (16.9)$$

и

$$\beta = \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_0}} \geq 1. \quad (16.10)$$

При $\beta=1$ формулы (16.8) и (16.9) совпадают с формулами Дебая (16.6) и (16.7). Однако при $\beta > 1$ кривые становятся более широкими и пологими. Фиг. 25 показывает, что теоретическая кривая при $\beta=5$ достаточно хорошо соответствует экспериментальным точкам; заметные отклонения имеют место только при частотах, очень далеких от ω_m , при которых $\operatorname{tg} \varphi$ сравнительно мал. Этого следовало ожидать из обсуждения соотношения (12.19) в § 12, поскольку функция распределения (12.13) может характеризовать положение и ширину набора времен релаксации, но не дает сведения о более тонких деталях.

Интересно установить, как время $1/\omega_m$, представляющее в рассмотренном Дебаем случае время релаксации, связано с двумя предельными значениями τ_0 и τ_1 , между которыми распределены все времена релаксации. Согласно формуле (12.17),

$$\frac{1}{\omega_m} = \sqrt{\tau_0 \tau_1} = \beta \tau_0 = \frac{\tau_1}{\beta}. \quad (16.11)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае

$$\frac{1}{\omega_m} = 5\tau_0 = \frac{\tau_1}{5}.$$

Ввиду того, что в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные для различных температур, пока еще невозможно использовать температурную зависимость времени релаксации для обсуждения релаксационного механизма. На основе модели, согласно которой время релаксации определяется частотой переходов диполей над потенциальными барьерами (см. § 11), фактор β позволяет вычислить максимальную разность v_0 высот этих потенциальных барьеров в предположении, что они равномерно распределены между значениями H_0 и $H_0 + v_0$ [см. (12.7)].

Таким образом, из формулы (12.17), используя (16.10), получаем

$$\frac{v_0}{kT} = \ln \left(\frac{\tau_1}{\tau_0} \right) = 2 \ln \beta. \quad (16.12)$$

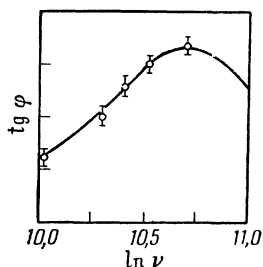
Поэтому в нашем случае $(v_0/kT) = \ln 25 \approx 3$.

Интересно исследовать изменение отношения τ_1/τ_0 с температурой так же, как и температурную зависимость самого τ_1 (или τ_0). Измерения при разных температурах были проведены Уайфеном и Томпсоном [87], хотя, к сожалению, ко времени написания этой книги область частот в этих измерениях была весьма ограничена. Диэлектрические потери в растворах хлороформа в гептане, по-видимому, следуют формулам Дебая (как показано на фиг 26); но следует иметь в виду, что в исследованной области частот $\text{tg} \varphi$ изменяется только в три раза. Температура изменялась в диапазоне от -70 до 80°C . Было найдено, что логарифм времен релаксации пропорциона-

лен $1/T$. Подобный результат был получен и для растворов других веществ в гептане, как показано на фиг. 27. Для проверки применимости модели Дебая (см. § 11), согласно которой температурная зависимость τ должна соответствовать температурной зависимости коэффициента вязкости растворителя η , на том же графике (фиг. 27) нанесена зависимость $\ln \eta$ от $1/T$. Полагая

$$\tau \sim e^{H_\tau/kT}, \quad \eta \sim e^{H_\eta/kT}, \quad (16.13)$$

мы должны потребовать, согласно модели Дебая [см. (11.32)], чтобы $H_\tau = H_\eta$. Полученные из эксперимента значения H_τ приведены в табл. 3.



Ф и г. 26. Угол потерь разбавленного раствора хлороформа в гептане [82].

Кривая соответствует формуле Дебая (16.6).

случаях модель Дебая, по-видимому, не является достаточно точной.

Во всех экспериментах с разбавленными растворами значение $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ может быть получено из измерений диэлектрических потерь путем выполнения интегрирования, указанного в (16.5). Нужно помнить, что для разбавленных растворов обе величины $\epsilon_1(\omega)$ и ϵ_s близки к ϵ_0 — диэлектрической проницаемости растворителя, так что $\epsilon_2(\omega)$ можно заменить на $\epsilon_0 \text{tg } \varphi$ [см. (2.5)]. Зная разность $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, можно определить дипольный момент μ_v , согласно соотношению (16.3), если величиной γ можно пренебречь.

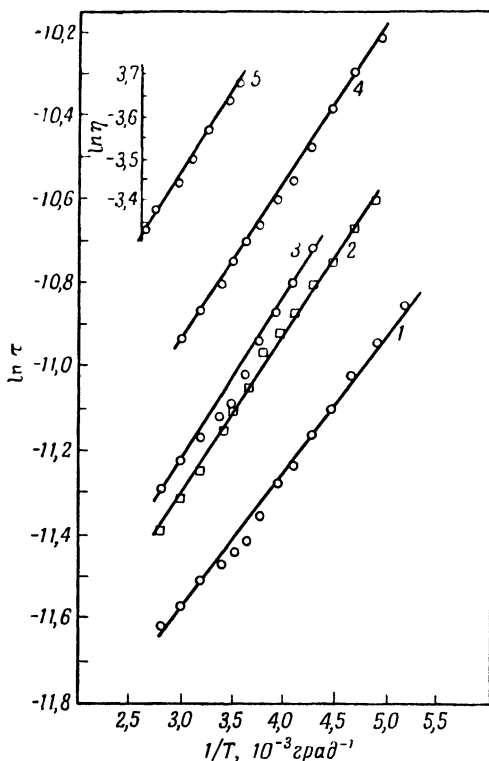
Этот метод был впервые применен Силарсом [70] для случая разбавленных растворов дипольных молекул в твер-

Таблица 3

Вещество	H_τ , ккал
α -бромнафталин . . .	1,8
Метилбензоат	1,8
Камфора	1,7
Хлороформ	1,5

С другой стороны, для гептана $H_\tau = 2,0$; таким образом, H_τ больше H_τ для всех приведенных в табл. 3 молекул. Это показывает, что в рассмотренных

дом парафиновом воске. Хотя в данном случае формула (16.4) для γ определенно неприменима, тем не менее она

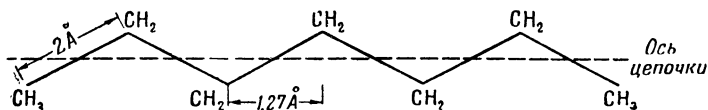


Ф и г. 27. Температурная зависимость времени релаксации τ растворов хлороформа (1), камфоры (2), метилбензоата (3) и α -бромнафталина (4) в гептане и вязкости η гептана (5) [87].

показывает, что величина γ должна быть особенно мала, если квадрат показателя преломления n^2 чистого (растворенного) вещества почти равен диэлектрической проницаемости растворителя. Это очень хорошо выполняется для длинно-цепочечных молекул.

Упомянутое выше исследование твердых растворов представляет большой интерес для выяснения механизма диэлектрических потерь, и поэтому будет обсуждаться более подробно. Мы начнем с обсуждения структуры веществ с длинно-цепочечными молекулами. Большинство этих структур может быть выведено из структуры парафинов, исследованной А. Мюллером [54].

Молекула парафина в кристалле представляет собой плоскую зигзагообразную цепочку, в каждом углу которой имеется группа CH_2 , а на каждом конце — группа



Ф и г. 28. Парафиновая цепочка.

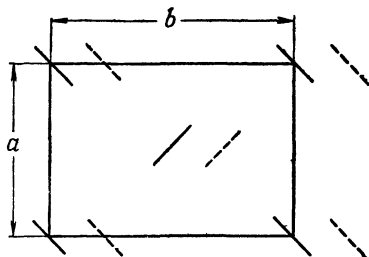
Указанные расстояния соответствуют рассеянию рентгеновских лучей на группах CH_2 , согласно Мюллеру [54]; они несколько отличаются от расстояний $\text{C} - \text{C}$.

CH_3 (см. фиг. 28). Расстояние между соседними группами CH_2 составляет около 2 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), в то время как проекция этого отрезка на ось цепочки равна около $1,25 \text{ \AA}$.

В кристалле парафина цепочки расположены слоями, толщина которых приблизительно равна длине цепочки. Внутри таких слоев молекулы образуют прямоугольные ячейки со сторонами a, b, c , где $a \approx 5 \text{ \AA}$, $c \approx 7,5 \text{ \AA}$, а b несколько больше длины цепочки по оси и параллельна оси. На фиг. 29 показано, как плоскости цепочек пересекают плоскость $a-b$, которая перпендикулярна осям цепочек. Важно заметить, что в следующем слое все расположение сдвинуто на $\sim 1 \text{ \AA}$ в направлении оси b . Это показано на фиг. 29 штриховыми линиями.

Молекула парафина не имеет дипольного момента, как уже было отмечено в § 15. Теперь предположим, что несколько дипольных длинно-цепочечных молекул, например молекул эфиров или кетонов, растворены в кристалле парафина. Это значит, что несколько молекул парафина замещено дипольными длинно-цепочечными молекулами. Структура этих молекул может быть получена из структуры молекулы парафина.

Молекула кетона, например, получается из молекулы парафина путем замещения одной группы CH_2 группой CO . Последняя имеет дипольный момент, перпендикулярный оси цепочки и, вероятно, лежащий в плоскости цепочки. Допустим также, что длина молекулы кетона меньше длины молекулы парафина, так что молекула кетона легко может замещать молекулу парафина. При этом возможны



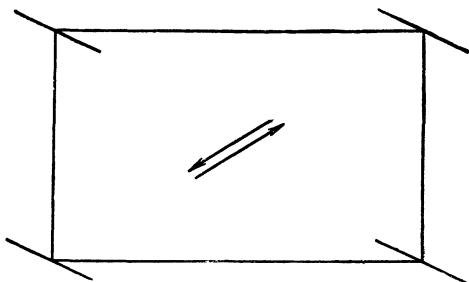
Фиг. 29. Сечение кристалла парафина, перпендикулярное осям цепочек, согласно Мюллеру [54].

Отрезками сплошной прямой показаны сечения плоскостей цепочек; отрезками штриховой прямой — сечения плоскостей цепочек в следующем слое.

два направления диполя, отличающиеся на 180° , как показано на фиг. 30. Так как молекула кетона короче молекулы парафина, то она, не нарушая структуры, может повернуться на 180° , смещаясь на одно звено вдоль оси цепочки (см. фиг. 31). В разбавленном твердом растворе такая дипольная молекула, следовательно, имеет два положения равновесия с противоположными направлениями диполя. Ввиду однотипности обоих этих положений можно полагать, что энергия молекулы одинакова в обоих положениях.

В общем случае молекула будет колебаться около одного из двух положений равновесия. Случайно, благодаря тепловым флуктуациям, она может приобрести энергию, достаточную для поворота в другое равновесное положение. Таким образом, вещество, содержащее такие молекулы, можно хорошо описывать с помощью модели дипольных твердых тел при высокой температуре, рассмо-

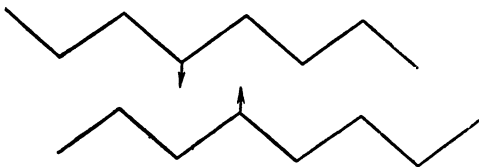
тренной в § 11, в которой предполагалось, что диполь имеет два положения равновесия, разделенных потенциальным барьером; минимальная энергия, необходимая для пере-



Ф и г. 30. Два равновесных положения молекулы кетона (показаны направления ее дипольного момента), замещающей молекулу парафина с большей длиной цепочки.

Размеры прямоугольной ячейки те же, что и на фиг. 29.

хода диполя над потенциальным барьером, была обозначена через H . Потери энергии в таких веществах описываются формулами Дебая [см. (16.6) и § 10], а время релаксации дается формулой (11.3) [см. также (11.8)].



Ф и г. 31. Результат поворота молекулы кетона на 180° и смещения ее на одно звено цепочки.

Стрелки показывают направления дипольного момента группы CO .

Измерения потерь в разбавленных растворах описанного выше типа были выполнены Джексоном [35, 36], Силарсом [70] и Пелмором [62]. Эти авторы нашли, что частотная кривая диэлектрических потерь согласуется

с формулами Дебая достаточно хорошо, хотя и не точно. Слабое отклонение от формул Дебая может быть обусловлено тем фактом, что дипольная молекула, длина которой меньше длины молекулы парафина на z звеньев, имеет z возможных расположений (помимо двух направлений диполя), соответствующих различным положениям вдоль оси s . Энергия молекулы в этих положениях, так же как и энергия H , требующаяся для переброса молекулы через потенциальный барьер, может быть не совсем одинакова. Это должно приводить к некоторому распределению времен релаксации. Следует иметь в виду, что при вычислении времени релаксации τ , согласно дебаевской формуле (10.22), допускается некоторая ошибка [см. (16.11)], хотя она и может быть пренебрежимо малой, если рассматривать изменение $\ln \tau$, а не абсолютного значения τ с температурой.

Наиболее интересным результатом этих опытов является измерение зависимости времени релаксации от длины дипольной молекулы-цепочки. Если молекула считается жесткой и если поэтому все ее звенья переходят через потенциальный барьер одновременно, то полная энергия H_m , необходимая для переброса целой молекулы с числом звеньев m через потенциальный барьер, должна была бы увеличиваться пропорционально m . Таким образом, поскольку, согласно (11.3),

$$\ln \tau = \text{const} + \frac{H_m}{T}, \quad (16.14)$$

экспериментальные значения $\ln \tau$, нанесенные на график в зависимости от m , должны были бы лежать на прямой. Это не имеет места. В действительности молекулы не являются жесткими, а имеют определенную гибкость; если это учесть, то можно получить удовлетворительное согласие с экспериментом (см. [18]).

Влияние гибкости молекулы на значение H_m может быть легко исследовано качественно. Предположим, что цепочка является жесткой. Тогда вся цепочка будет переходить над потенциальным барьером одновременно. Таким образом, если H_1 — энергия, необходимая для перехода через потенциальный барьер одного звена, то полная энергия H_m должна была бы быть равна mH_1 ,

где m — число атомов углерода в цепочке. В действительности, однако, цепочка имеет определенную гибкость. Это приводит к тому, что цепочка может постепенно переходить над барьером, для чего требуется полная энергия, меньшая mH_1 .

С другой стороны, скручивание молекулы также требует определенной энергии; но эта энергия уменьшается с ростом длины цепочки при заданном на ее концах угле кручения. Таким образом, для коротких цепочек $H_m \sim m$, а для длинных цепочек H_m будет стремиться к постоянному значению, не зависящему от длины цепочки. Простой расчет [18] дает ¹⁾

$$H_m = H_1 m_0 \operatorname{th} \left(\frac{m}{\bar{m}} \right), \quad (16.15)$$

где \bar{m} — постоянная, отделяющая короткие цепочки ($m < \bar{m}$, малое скручивание) от длинных ($m > \bar{m}$, заметное скручивание). Сравнение с экспериментом показывает, что $H_1 \approx 1/30$ эв, в то время как $\bar{m} = 26$. Далее, чтобы найти τ , необходимо знать константу в равенстве (16.14). Следовательно, в окончательную формулу должны быть включены три экспериментально определенные константы (τ в секундах)

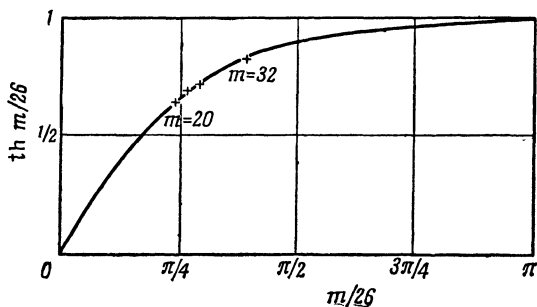
$$\ln(2\pi\tau) = -50,4 + \frac{13800}{T} \operatorname{th} \frac{m}{26}. \quad (16.16)$$

Здесь время релаксации τ зависит от двух параметров: температуры T и длины цепочки m . Однако эта формула справедлива лишь в том случае, если m меньше, чем длина цепочки молекулы парафина, в котором растворены полярные молекулы-цепочки. График на фиг. 32 показывает, что результаты вычислений по формуле (16.16) хорошо согласуются с экспериментальными данными. На графике величина $\operatorname{th}(m/26)$ нанесена в зависимости от $m/26$ и сравнивается с экспериментальным значением величины $(\ln 2\pi\tau + 50,4) T/13800$ для четырех различных длин цепочки ($m=20, 22, 24, 32$). Две из трех констант в формуле (16.16) были определены из экспериментальных значений для $m=20$ и $m=22$, в то время как третья была

¹⁾ Напомним, что $\operatorname{th} x = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x})$.

определена из температурной зависимости при $m=20$. Для $m=24$ и $m=32$ не требовалось новых значений констант; это указывает на то, что формула (16.16) приводит к правильной зависимости времени релаксации от длины цепочки.

Может показаться, что, зная численное значение константы ($-50,4$) в соотношении (16.14) [ср. (16.16)],



Ф и г. 32. Сравнение теоретической зависимости времени релаксации от длины цепочки с экспериментальными значениями [18].

можно оценить порядок величины константы A в равенстве (11.3) [см. также (11.8)]. Так, полагая частоту колебаний $\omega_a/2\pi \sim 10^{12}$, находим $\ln A \sim -25$. Нельзя, однако, переоценивать точность этого значения ввиду неопределенностей, связанных с экспериментальным определением абсолютной величины τ ; как было отмечено выше, отклонение кривой потерь от истинной дебаевской кривой вносит некоторую неопределенность в определение значения τ , которое не может быть определено точно путем применения соотношения (10.22), как в случае Дебая. Это обстоятельство, вероятно, должно влиять на значение A в гораздо большей степени, чем на менее чувствительную величину H_m .

Во всех рассмотренных выше примерах концентрация дипольных молекул считалась настолько малой, чтобы взаимодействием диполей можно было пренебречь. Поэтому в подобных случаях разность $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, так же как и диэлектрические потери, возрастает пропорционально концентрации. При дальнейшем возрастании концентрации

начинает сказываться дипольное взаимодействие; поэтому исследование отклонений $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ от формулы (16.3) имеет большой теоретический интерес.

В частности, интересно было бы установить, в какой степени и в какой области концентраций для объяснения подобных отклонений можно использовать формулу Онзагера (6.38). Это имеет особый интерес для тех растворенных веществ, которые в чистом виде не удовлетворяют формуле Онзагера в рассматриваемом интервале температур¹⁾. Напомним (§ 8), что в формуле Онзагера учитываются дальнедействующие дипольные силы и не учитываются короткодействующие. Поэтому при увеличении концентрации можно выделить три стадии теоретического рассмотрения: 1) пренебрежение всякими взаимодействиями, приводящее к формуле (16.3) для $\epsilon_s - \epsilon_\infty$; 2) учет дальнедействующих дипольных сил и пренебрежение короткодействующими силами, приводящие к формуле Онзагера (6.38); 3) учет короткодействующих сил (дополнительно к предыдущему), приводящий к формуле Кирквуда (8.14).

Очень большое значение имеет исследование зависимости формы частотной кривой диэлектрических потерь от концентрации. Отклонения от дебаевской кривой, которые, по-видимому, должны возрастать с увеличением концентрации, обусловлены взаимодействием между диполями. Теоретические исследования этого вопроса пока еще не проведены.

§ 17. ДИПОЛЬНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

Из § 7 и 8 следует, что не существует формулы, которая бы простым образом характеризовала диэлектрические свойства дипольных твердых тел и жидкостей. Однако качественно большинство этих веществ ведет себя весьма просто. При очень низких температурах в твердом сос-

¹⁾ Измерения зависимости ϵ_s от концентрации, конечно, проводились. Однако они не распространялись на область очень малых концентраций, при которых величину $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ лучше всего определять из измерений потерь с помощью соотношения (16.5).

тоянии все диполи «заморожены» и, если твердое тело не становится постоянно поляризованным, не дают вклада в диэлектрическую проницаемость. Поэтому в данной области температур ($T \rightarrow 0$) диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s(0)$ почти не зависит от температуры и ее величина должна быть приблизительно равна $\epsilon_\infty(T)$ при более высоких температурах, но при частотах, которые настолько велики, что диполи не принимают участия в поляризации. Это равенство имеет место, конечно, лишь в том случае, если объем вещества при обоих температурах одинаков; кроме того, предполагается, что при повороте молекулы из одного положения равновесия в другое ее вклад в высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ не изменяется. Тогда

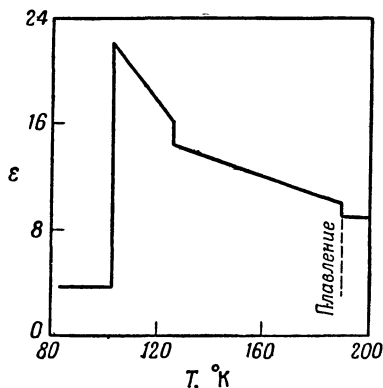
$$\epsilon_s(0) \approx \epsilon_\infty(T) = n^2 + \Delta\epsilon \text{ при постоянном объеме.} \quad (17.1)$$

Эта формула показывает, что ϵ_∞ складывается из квадрата показателя преломления n (см. § 15) и из члена $\Delta\epsilon$, обусловленного упругим смещением ядер или диполей. Соответствующая этому смещению поляризация была названа в § 14 инфракрасной поляризацией. Как было указано в § 15, поляризация этого типа в недипольных веществах часто пренебрежимо мала. В дипольных веществах $\Delta\epsilon$ имеет обычно малые, но заметные значения, обусловленные главным образом смещением равновесных направлений диполя под действием поля.

Частота вращательных колебаний, которые совершают диполи относительно их равновесных положений, лежит обычно в далекой инфракрасной области спектра; но имеются указания на то, что для больших молекул эта частота приближается к сантиметровому диапазону (см. [22, 23]). Такие вещества должны обладать резонансным поглощением (§ 13) при сверхвысоких частотах. Вещества, в которых можно ожидать наличия такого поглощения, рассматривались Сигети [75]. Дальнейшее теоретическое исследование ожидаемой частотной зависимости поглощения, выполненное Хаби [34], привело к обобщению формулы (13.11). В этой связи следует отметить, что Жирар и Абади [29] нашли поглощение в нормальных жидких длинно-цепочечных спиртах при более длинных волнах (помимо дебаевского поглощения). Мага [49] предполо-

жил, что это поглощение является примером резонансного поглощения. Для установления справедливости этой интерпретации требуются дальнейшие эксперименты.

Обратимся теперь к области более высоких температур и более низких частот, где ориентация диполей играет важную роль. Как указано в § 8, при возрастании температуры увеличивается число диполей, которые могут



Ф и г. 33. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого сероводорода [73], показывающая переход от упорядоченности к неупорядоченности вблизи температуры 103°K .

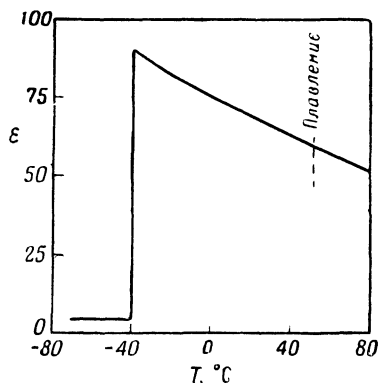
Другие переходы и плавление оказывают слабое влияние на степень упорядоченности диполей.

поворачиваться из одного положения равновесия в другое. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s будет, таким образом, возрастать с температурой, в первую очередь, согласно соотношению

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty} \sim e^{-V(0)/kT}, \quad (17.2)$$

как следует из формулы (8.17) [$V(0)$ — некоторая постоянная энергия; см. § 8]. При более высоких температурах скорость возрастания ϵ_s становится все больше и больше вплоть до температуры T_c , выше которой в твердом теле совершается переход от упорядоченного состояния к неупорядоченному, и диэлектрическая проницае-

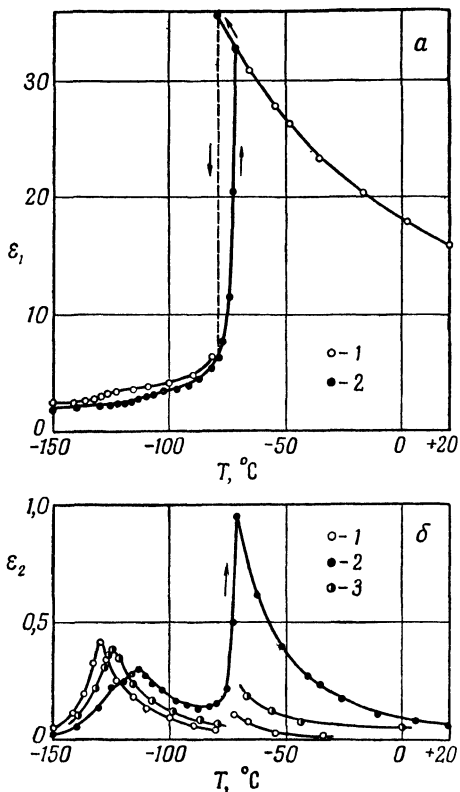
мость ϵ_s начинает падать с ростом температуры. Переход от упорядоченности к неупорядоченности может иметь место в твердом состоянии; примеры даны на фиг. 33 и 34. В этом случае при плавлении заметное изменение ϵ_s обычно не имеет места. В других веществах плавление наступает до того, как завершится переход от упорядоченности к неупорядоченности. В таких случаях ϵ_s начинает уменьшаться в точке плавления.



Ф и г. 34. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого этилендианида [89], показывающая переход от упорядоченности к неупорядоченности вблизи температуры -40°C без скачка кривой $\epsilon=f(T)$ в точке плавления.

Как показано при обсуждении энтропии в § 3, положительный знак $\partial\epsilon_s/\partial T$ соответствует тому, что при наложении поля степень упорядоченности уменьшается, в то время как при отрицательном знаке $\partial\epsilon_s/\partial T$, наоборот, наложение поля увеличивает степень упорядоченности. Поэтому для веществ, в которых направления диполей полностью беспорядочны, производная $\partial\epsilon_s/\partial T$ должна быть отрицательна, тогда как для веществ, характеризующихся полностью упорядоченным расположением диполей, $\partial\epsilon_s/\partial T$ должна быть положительна. Таким образом, из чисто термодинамических соображений следует, что переход от положительного к отрицательному значению

$\partial \epsilon_s / \partial T$ должен быть связан с изменением степени упорядоченности направлений диполей. Большое число примеров таких переходов приводится в статье Смайта [71].

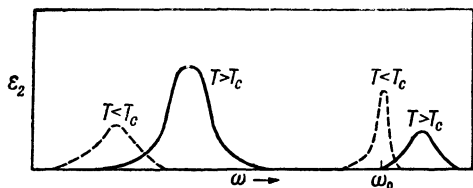


Ф и г. 35. Диэлектрическая проницаемость ϵ_1 (а) и диэлектрические потери $\sim \epsilon_2$ (б) диизопропилкетона при частотах 1,2 мггц (1), 4,4 мггц (3) и 20 мггц (2) [68].

Плавление наступает вблизи температуры -73°C без предварительного перехода.

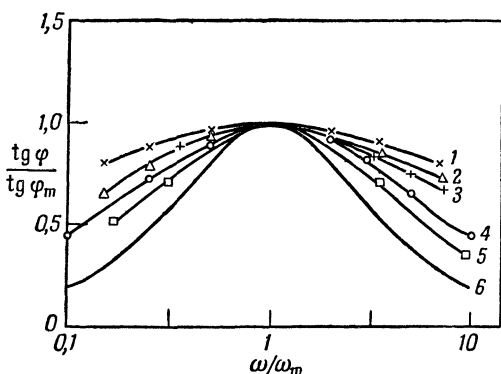
Можно ожидать, что диэлектрические потери, обусловленные ориентацией диполей, будут иметь место как при $T > T_c$, так и при $T < T_c$ (фиг. 35, а и б дает примеры последнего случая). Диэлектрические потери при $T < T_c$ долж-

ны быть, конечно, гораздо меньше потерь при $T > T_c$, поскольку при $T < T_c$ значение $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ много меньше, за исключением, однако, температур, очень близких



Ф и г. 36. Схематическое изображение частотной зависимости диэлектрических потерь выше (сплошные кривые) и ниже (штриховые кривые) температуры перехода T_c .

$\omega_0/2\pi$ — низшая резонансная частота, которая обычно лежит в далекой инфракрасной области или в диапазоне сверхвысоких частот.



Ф и г. 37. Частотная зависимость угла потерь различных материалов [32].

1 — фенольные смолы; 2 — бензилалкогольные смолы; 3 — вулканизированный каучук [69]; 4 — цетилпальмитат в парафиновом воске [71]; 5 — хлорированный дифенил [36]; 6 — дебаевская кривая. Сравнение с фиг. 14 показывает, что кривые 1—5 можно получить с помощью соотношения (12.19) при соответствующих значениях параметра τ_1/τ_0 .

к T_c . Таким образом (см. фиг. 36), при любой температуре можно ожидать наличия резонансных потерь в далекой инфракрасной области или при сверхвысоких частотах,

а также наличия потерь дебаевского типа (но при этом имеется набор времен релаксации) в области длинных волн. Для последних в настоящее время не существует удовлетворительной теоретической интерпретации формы кривых частотной зависимости диэлектрических потерь.

По сравнению с разбавленными растворами трудность состоит в учете влияния взаимодействия. Это взаимодействие, как можно сразу ожидать, должно приводить к расширению дебаевских кривых, аналогичному расширению, которое обусловлено наличием набора времен релаксации (см. примеры на фиг. 37). Ширина этих кривых для аморфных веществ должна быть несколько больше, чем для кристаллических твердых тел. Поэтому было бы интересно исследовать вещества, которые существуют при одной и той же температуре в состояниях с различной степенью упорядоченности, т. е. аморфные вещества, закаленные при различных температурах, или вещества, существующие при данной температуре как в виде переохлажденной жидкости, так и в кристаллическом состоянии.

Анализ кривых температурной зависимости ϵ_s

С помощью развитой здесь общей теории можно без каких-либо сведений о структуре диэлектрика сделать интересные заключения о поведении диполей в диэлектрике, исходя из экспериментальных кривых $\epsilon_s(T)$. Из соотношения (7.39) следует, что можно вычислить величину

$$\frac{4\pi N_0}{3k} \overline{m m^*} = (\epsilon_s - n^2) \frac{2\epsilon_s + n^2}{3\epsilon_s} T, \quad (17.3)$$

если известен оптический показатель преломления n в соответствующей области (см. § 15). В противном случае мы можем использовать тот факт, что вклад инфракрасного поглощения в диэлектрическую проницаемость $\Delta\epsilon = \epsilon_\infty - n^2$ обычно мал (за исключением случая ионных кристаллов) по сравнению с n^2 , и заменить n^2 на ϵ_∞ , а следовательно, согласно соотношению (17.1), и на $\epsilon_s(0)$. Таким образом, если

$$B(T) = \frac{4\pi N_0}{3k} \overline{m m^*}, \quad (17.4)$$

то находим приближенно

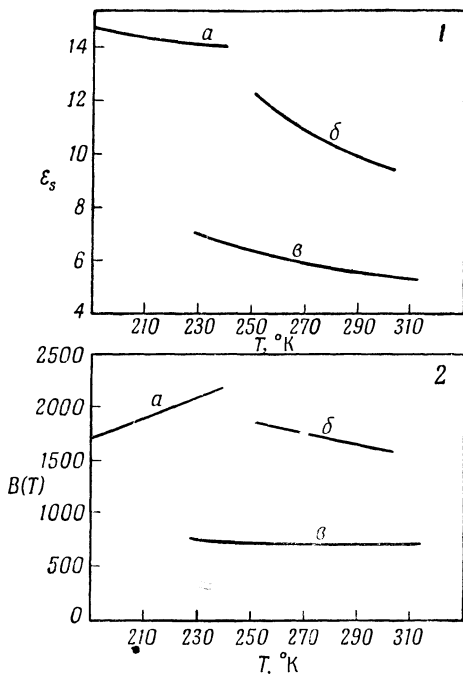
$$B(T) \approx \left[\epsilon_s(T) - \epsilon_s(0) \right] \frac{2\epsilon_s(T) + \epsilon_s(0)}{3\epsilon_s(T)} T. \quad (17.5)$$

Это значение (17.5) для $B(T)$ отличается от точного на величину

$$T \Delta \epsilon \frac{\epsilon_s(T) + 2\epsilon_s(0) - \Delta \epsilon}{3\epsilon_s}, \quad (17.6)$$

которая по порядку величины равна $T \Delta \epsilon$. Используя приближенное выражение (17.5), мы можем, таким образом, определить $B(T)$ из измерений статической диэлектрической проницаемости ϵ_s при различных температурах. Теоретически $B(T)$, согласно формуле (17.4), пропорциональна $\overline{\mathbf{m} \mathbf{m}^*}$, и величина, даваемая (17.5), не должна зависеть от температуры [с точностью до малой поправки (17.6)], если справедлива формула Онзагера, т. е. если дипольный момент молекулы может считаться постоянным и отсутствуют короткодействующие силы, приводящие к взаимной ориентации диполей. Так как при $T \rightarrow \infty$ всеми взаимодействиями можно пренебречь и диполи ориентированы совершенно беспорядочно, то увеличение функции $B(T)$ при понижении температуры указывает на возрастающую тенденцию диполей к параллельной ориентации. Аналогично, если $B(T)$ уменьшается с понижением температуры, то диполи стремятся к антипараллельной ориентации. Следует снова отметить (см. § 7 и 8), что эта ориентация обусловлена недипольными короткодействующими силами. Дальнодействующие дипольные силы также ведут к определенной тенденции в ориентации диполей. Но в изотропных веществах усреднение по всем углам между направлениями диполей и направлением радиуса вектора аннулирует эту ориентацию. Так как \mathbf{m}^* есть средний дипольный момент сферы, который она приобретает, если одна из ее ячеек (молекул) имеет момент \mathbf{m} , то одно лишь дипольное взаимодействие ведет к тому, что $\mathbf{m}^* = \mathbf{m}$, т. е. приводит к значению $\overline{\mathbf{m} \mathbf{m}^*}$, не зависящему от температуры, если момент \mathbf{m} постоянен.

Если предположение о том, что дипольный момент \mathbf{m} постоянен, сделать нельзя, то подобное заключение можно сделать на основании температурной зависимости



Ф и г. 38. Примеры анализа кривых $\epsilon_s = f(T)$.

Температурная зависимость функции $B(T)$ (2) получена из $\epsilon_s(T)$ (1) с помощью соотношения (17.5).

a — дихлорпропан, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ (твердый) при $\epsilon_s(0) = 2,23$ [79]; b — третичный бутилхлорид, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (жидкий) при $\epsilon_s(0) = 2,45$ [79]; c — пентаметилхлорбензол, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{Cl}$ (твердый) при $\epsilon_s(0) = 2,8$.

[88]. Кривая a свидетельствует о возрастающей тенденции к антипараллельной ориентации диполей, при уменьшении температуры, а кривая b — к параллельной; кривая c указывает на беспорядочную ориентацию диполей и на применимость формулы Онзагера.

$B(T)$. Уменьшение $B(T)$ с понижением температуры может теперь означать либо возрастающую тенденцию к антипараллельной ориентации диполей соседних ячеек (молекул и элементарных ячеек), либо уменьшение дипольного момента элементарной ячейки. При увеличении $B(T)$ с понижением температуры должна иметь место обратная ситуация.

На фиг. 38 (1 и 2) даны некоторые примеры этого анализа. Покажем теперь, как может применяться общая теория в случае, если структура диэлектрика известна.

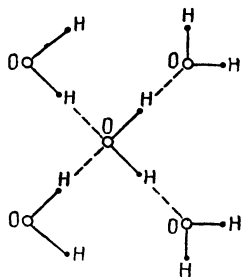
Вода [41, 43, 60]

Вода является, несомненно, одним из наиболее важных диэлектриков, и правильное вычисление ее диэлектрической проницаемости должно рассматриваться как большое достижение теории Кирквуда [41] [формулы (8.5) и (8.14)], которая применима к дипольным жидкостям вообще.

Молекула воды может рассматриваться состоящей из отрицательного иона O^- и двух положительных ионов H^+ , расположенных так, что прямые, соединяющие ионы H^+ с центром кислородного иона, образуют угол 105° . Это вытекает из исследования инфракрасной полосы спектра поглощения водяного пара. Дипольный момент молекулы H_2O есть вектор, направленный вдоль прямой, делящей угол между связями $H-O$ на два равных угла (по $52,5^\circ$ каждый). В жидком состоянии положение индивидуальной молекулы строго коррелировано с положением ее соседей. Рентгеновские исследования показывают, что в среднем число ближайших соседей близко к четырем. Из результатов рентгеновского анализа следует также, что в жидкости ближайшие соседи рассматриваемой молекулы расположены достаточно упорядоченным образом соответственно определенному типу кристаллической структуры.

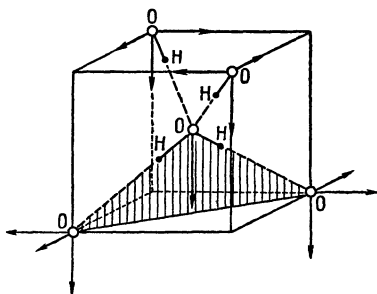
Однако в отличие от твердого тела эта упорядоченность постепенно исчезает с увеличением расстояния от рассматриваемой молекулы. Согласно модели Бернала и Фаулера [3], четыре ближайших соседа данной молекулы воды образуют почти правильный тетраэдр с этой

молекулой в центре. Следует предположить, что связь между соседними молекулами, так называемая водородная связь, направлена вдоль связи $O-H$ от одной молекулы к кислородному иону другой. Расположение молекулы и четырех ее соседей схематически представлено



Ф и г. 39. Схематическое изображение молекулы H_2O с четырьмя соседями.

Сплошные линии соответствуют обычным химическим связям, штриховые линии — водородной связи.



Ф и г. 40. Молекула H_2O с четырьмя соседями.

Штриховые линии представляют водородную связь. Стрелки в вершинах куба показывают возможные направления диполей соседних молекул при фиксированном направлении диполя центральной молекулы.

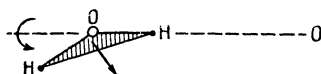
диаграммой фиг. 39, на которой водородные связи изображены штриховыми линиями.

Для упрощения последующего рассмотрения предположим, что угол между связями равен $2 \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109^\circ$ вместо 105° . При этом конечный результат изменится мало. Указанное допущение дает возможность считать тетраэдр, образованный четырьмя соседями данной молекулы, правильным.

Простой способ изображения расположения молекул и их диполей состоит в следующем. Четыре вершины куба, образующие правильный тетраэдр, и центр куба заняты молекулами H_2O (фиг. 40). Четыре связи, исходящие из центра, а именно две связи $-O-H \dots O <$ и две связи $> O \dots H-O-$ направлены по прямым, соединяющим центр с вершинами. Диполь может иметь любое из шести направлений, перпендикулярных граням куба. При фиксированном направлении центрального диполя

каждый из соседних диполей может иметь только одно из трех возможных направлений: для двух молекул, связанных связью $\text{—O—H}\dots\text{O}<$; стрелки, указывающие направление диполей, должны выходить из куба, а для двух других молекул диполи должны быть направлены в сторону куба, как показано на фиг. 40. Другие три направления исключены, так как они соответствовали бы связям $\text{—O—H}\dots\text{H—O—}$.

Предположим далее, что корреляцию с более удаленными соседями учитывать не нужно. Тогда три возможных направления диполей соседних молекул будут



Фиг. 41. Направление диполя молекулы H_2O относительно связи $\text{O—H}\dots\text{O}$.

равновероятны. Следовательно, среднее значение $\cos \gamma$, где γ есть угол между соседними диполями, равно

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{1}{3}, \quad (17.7)$$

так как в двух положениях диполи взаимно перпендикулярны ($\cos \gamma = 0$) и в одном — параллельны ($\cos \gamma = 1$). Тот же результат получается, если считать, что связь O—H вне центра может иметь любое направление, не нарушающее связи $\text{O—H}\dots\text{O}$; другими словами, если допустить свободное вращение ее около связи $\text{O—H}\dots\text{O}$ (см. фиг. 41). Это приводит к среднему значению момента $\bar{\mu} = \mu_i / \sqrt{3}$ в направлении связи $\text{O}\dots\text{H—O}$, если μ_i — дипольный момент молекулы i , следовательно, к проекции $\bar{\mu} / \sqrt{3} = \mu_i / 3$ этого среднего момента на направление фиксированного диполя.

Подставляя значение (17.7) $\overline{\cos \gamma}$ в (8.14) и полагая число соседей $z = 4$, получаем

$$\epsilon_s - n^2 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi}{3} \frac{\mu_v^2 N_0}{T} \frac{7}{3}, \quad (17.8)$$

поскольку

$$1 + z \overline{\cos \gamma} = 1 + \frac{4}{3} = \frac{7}{3},$$

или, так как показатель преломления $n = 1,33$, т. е. $n^2 \ll \epsilon_s$,

$$\frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + n^2} \approx \frac{3}{2}, \quad \epsilon_s \approx \frac{14\pi}{3} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_0^2 N_0}{kT}. \quad (17.9)$$

Подставляя теперь численные значения [число Авогадро ($=6 \cdot 10^{23}$), плотность ($=1$), молекулярный вес ($=18$), $k=1,4 \cdot 10^{-16}$, $\mu_0=1,9 \cdot 10^{-18}$, $n^2=1,77$], находим с учетом (15.2)

$$\epsilon_s \approx \frac{19000}{T}, \quad \text{т. е. } \epsilon_s \approx 63 \text{ при } T = 300^\circ \text{ К}, \quad (17.10)$$

которое сравнимо с экспериментальным значением 78.

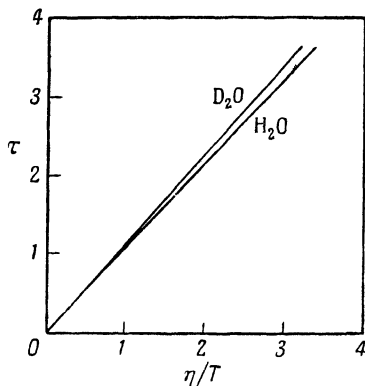
При температуре 80°С (353°К) экспериментальное значение ϵ_s составляет 60, а теоретическое — 53. Это показывает, что температурная зависимость ϵ_s , даваемая формулой (17.10), находится также в неплохом согласии с найденной на опыте.

Чтобы судить о точности приближений, сделанных выше, следует помнить, что жесткая структура молекулы и ее соседей дает лишь приблизительную картину корреляции между соседями. Рентгеновские исследования [52] показывают, что среднее число соседей несколько больше четырех; это может являться причиной того, что экспериментальное значение ϵ_s превышает теоретическое.

Кроме того, с увеличением температуры может случайно нарушаться ограничение на расположение относительных ориентаций соседних диполей, наложенное водородной связью. Это должно бы уменьшить диэлектрическую проницаемость и объяснить более сильную температурную зависимость ее, чем та, которая дается формулой (17.10).

Таким образом, оказывается, что в целом формула Кирквуда для статической диэлектрической проницаемости воды дает удовлетворительный результат.

В настоящее время не существует удовлетворительной теоретической трактовки частотной зависимости диэлектрических свойств воды. Требуется обобщение формулы Кирквуда на поля, зависящие от времени. Экспериментальные результаты Колли, Хастеда и Ритсона [8], Сакстона и Лейна [66] дают очень простые закономерности. Формулы Дебая (10.15) — (10.17), по-видимому,



Ф и г. 42. Зависимость времени релаксации τ от η/T (η —вязкость) для обычной и тяжелой воды [8].

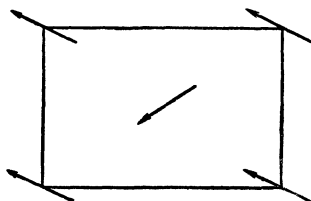
удовлетворяются и, кроме того, время релаксации τ связано с вязкостью η дебаевским соотношением (11.30). Это значит, что τ и η/T имеют одинаковую температурную зависимость; следовательно, τ должно быть линейной функцией η/T .

График на фиг. 42 показывает, что подобная зависимость имеет место как для обычной, так и для тяжелой воды.

Кетоны [21]

В качестве примера веществ, состоящих из длинноцепочечных молекул, мы рассмотрим твердые кетоны и обсудим сначала их структуры в низшем энергетическом состоянии, которое реализуется при достаточно низких температурах. Молекула кетона получается из

молекулы парафина при замещении одной или нескольких групп CH_2 на одну или несколько групп CO . В твердом кетоне его молекула образует плоский зигзаг, как показано на фиг. 28 (§ 16). Дипольный момент молекулы лежит в плоскости цепочки и направлен перпендикулярно оси цепочки. В простейшем случае эта кристаллическая структура подобна кристаллической структуре парафина, которая исследована Мюллером [54]. Молекулярные цепочки расположены слоями, толщина которых



Ф и г. 43. Направления диполей в основном состоянии, находящихся в одной плоскости.

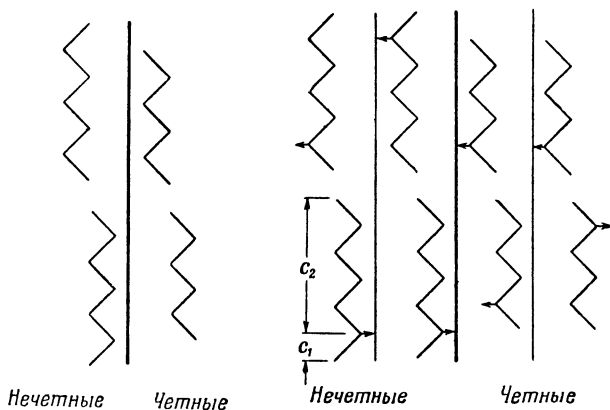
приблизительно равна длине цепочки. Внутри таких слоев молекулы образуют прямоугольные ячейки со сторонами

$$a \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad b \approx 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

и c , немного большей длины цепочки. Все диполи такого слоя расположены в одной плоскости («дипольной плоскости») так, как показано на фиг. 43. Эти дипольные плоскости поляризованы в направлении b , и для изучения поведения кристалла в целом очень важно знать относительные направления поляризации дипольных плоскостей, следующих одна за другой в кристалле. Рассмотрим сначала положение последовательных слоев в парафинах.

Согласно Мюллеру, следует различать два случая, в зависимости от того, четно или нечетно число атомов C в цепочке. На фиг. 44 показано расположение двух последовательных слоев для этих двух случаев. Теперь будем считать, что к каждой молекуле на расстоянии s_1 и s_2 от ее концов присоединен диполь, так что сумма

$c_1 + c_2$ от ее концов равна длине цепочки. Как для четных, так и для нечетных цепочек имеются две возможности. Если пренебречь зазором между цепочками, то расстояние между последующими дипольными плоскостями будет равно либо а) $c_1 + c_2$, либо б) поочередно $2c_1$ и $2c_2$. Фиг. 45 показывает, что для нечетных цепочек оба случая приводят к противоположным направлениям



Фиг. 44. Схема расположения (четных и нечетных) цепочек парафина в последовательных слоях.

Фиг. 45. Схема двух возможных расположений диполей в основном состоянии для нечетных и четных кетонов.

поляризации соседних дипольных плоскостей. Для четных цепочек, однако, это имеет место только в случае «б», в то время, как в случае «а» соседние слои имеют одинаковое направление поляризации. Последний случай будет, таким образом, приводить к сильной поляризации кристалла, когда все диполи почти параллельны, в то время как в других случаях поляризация последовательных слоев взаимно уничтожается.

Для парафинов оба случая («а» и «б») идентичны. Поэтому соответствующие им энергии различаются только за счет вкладов диполей.

Можно считать, что взаимодействие между диполями складывается из взаимодействия диполей каждого от-

дельного слоя и взаимодействия между этими слоями. Так как расстояние между соседними слоями велико по сравнению с расстоянием между соседними диполями в пределах слоя, то дипольную плоскость можно аппроксимировать непрерывной поляризационной плоскостью. Взаимодействие данной дипольной плоскости со всеми другими можно тогда рассматривать как взаимодействие с заряженной поверхностью образца, заряд которой создается всеми другими дипольными плоскостями. Для достаточно большого образца энергия этого взаимодействия приблизительно равна собственной энергии непрерывно поляризованного образца, имеющего те же размеры и тот же полный момент.

Согласно приложению А, § 2, п. 3, эта энергия положительна, а величина ее зависит от формы образца. Отсюда следует, что энергия спонтанно поляризованной структуры больше, чем энергия других структур. Поэтому нельзя ожидать спонтанного образования постоянно поляризованных кристаллов, подобных ферромагнитным веществам в магнитном поле.

С другой стороны, если такая структура могла бы быть получена для четных кетонов, она сохранилась бы в течение очень долгого времени, так как для достижения неполяризованного состояния требовалось бы изменение направления осей цепочек некоторых дипольных плоскостей; в твердом состоянии это вряд ли осуществимо. Возможно, что требуемая структура могла бы быть получена путем затвердевания четного кетона в сильном электрическом поле. Необходимая для этого напряженность поля зависит от формы образца; наиболее благоприятный случай соответствует образцу игольчатой формы с осью, параллельной полю, поскольку такая форма образца приводит к наименьшей собственной энергии.

Рассмотрим теперь диэлектрические свойства кетонов, которые не имеют постоянной поляризации. При низких температурах поле вызывает помимо смещения электронов лишь небольшое смещение равновесного направления диполей. Сравнивая статическую диэлектрическую проницаемость кетона при этих температурах со статической диэлектрической проницаемостью пара-

фина, молекулярная цепочка которого имеет ту же длину, Мюллер [55] нашел, что вклад, обязанный дипольному смещению, оказывается порядка

$$\Delta \varepsilon \approx 0,1. \quad (17.11)$$

Это значение можно использовать для оценки частоты вращательных колебаний диполей. Предположим, что поле E составляет угол θ с равновесным направлением диполя μ . Тогда на диполь действует пара сил с моментом $\mu E \sin \theta$. Возвращающий момент пары равен $I\omega_0^2\varphi$, если I — момент инерции и φ — среднее угловое смещение дипольного направления в сторону направления поля; следовательно,

$$\varphi = \frac{\mu E \sin \theta}{I\omega_0^2}. \quad (17.12)$$

Для слабых полей $\varphi \ll 1$, так что $\mu\varphi \sin \theta$ есть проекция индуцированного диполя на направление поля. Усредняя значения $\sin \theta$ по всем направлениям (θ — угол между μ и E), т. е. заменяя $\sin^2 \theta$ на $2/3$, получаем индуцированный момент единицы объема

$$M_E = \frac{2}{3} \frac{\mu^2 EN_0}{I\omega_0^2}, \quad (17.13)$$

где N_0 — число диполей в единице объема. Следовательно, используя соотношение (1.9), находим вклад в диэлектрическую проницаемость

$$\Delta \varepsilon = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu^2 N_0}{I\omega_0^2}. \quad (17.14)$$

Для кетона, исследовавшегося в экспериментах Мюллера, $N_0 \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \approx 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Чтобы найти I , предположим вначале, что атом С остается в начальном положении, а атом О может смещаться. Тогда $I = Ar^2$, где $A = 16 \cdot 2 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ (масса атома кислорода) и $r \approx 10^{-8} \text{ см}$. Следовательно, используя (17.11) и (17.14), можно теперь получить резонансную длину волны λ_0 , которая оказывается порядка

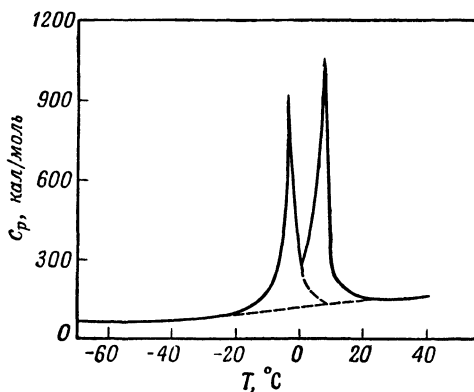
$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0} = \frac{2\pi c}{\mu} \left(\frac{3I\Delta \varepsilon}{8\pi N_0} \right)^{1/2} \approx 10^{-2} \text{ см}. \quad (17.15)$$

С другой стороны, если предположить, что цепочка колеблется, как целое, то момент инерции должен быть больше в число раз, по порядку равное числу звеньев цепочки (т. е. примерно в 20 раз) и, следовательно, λ_0 должна быть больше примерно в $\sqrt{20}$ раз. Таким образом, можно ожидать, что резонансная длина волны лежит между $1/10$ и $1/100$ см. Это может дать измеримое поглощение в сантиметровом диапазоне.

В § 16 (см. фиг. 30) было показано, что в случае разбавленных растворов кетонов в кристалле парафина с большей длиной цепочки имеется два положения равновесия для каждой молекулы с противоположными направлениями диполя и с примерно равной энергией. В чистом кристаллическом кетоне, как легко видеть, равновесное положение также может быть получено поворотом плоскости цепочки на 180° относительно оси цепочки. Однако этому новому положению должна соответствовать большая энергия, чем предыдущему положению, частично за счет изменения взаимодействия между диполями и частично за счет недипольного взаимодействия. Взаимодействие между диполями ограничивается в основном диполями одной и той же дипольной плоскости. Следовательно, ввиду сильной анизотропии кристаллов кетона вычисление этого взаимодействия сводится к двумерной задаче. В этом случае можно в хорошем приближении считать, что полное взаимодействие сводится к взаимодействию между ближайшими соседями. Так как недипольное взаимодействие также ограничивается ближайшими соседями, то при рассмотрении неполяризованного состояния кристалла нет необходимости учитывать дальнедействующие силы. Из изложенного следует, что при увеличении температуры будет возрастать число диполей, меняющих направление на обратное, что приведет к переходу от упорядоченного состояния к неупорядоченному, рассмотренному в § 8 и в первом разделе настоящего параграфа. Поэтому диэлектрическая проницаемость должна увеличиваться с температурой, как показано на фиг. 10. Это увеличение должно иметь место вплоть до достижения температуры перехода. В действительности же, опыты Мюллера показывают, что кристалл плавится до того, как дости-

гается температура перехода¹⁾. Указанная возможность была предусмотрена нами в предыдущем обсуждении.

Переход рассмотренного здесь типа найден, однако, Уббелоде [80] в парафине при измерении удельной теплоемкости c_p при постоянном давлении. Поворот молекул



Ф и г. 46. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p парафина ($m=15$) [80], показывающая переход от упорядоченности к неупорядоченности при температуре около -3°C и плавление.

Штриховой линией показана интерполяция «нормальной» удельной теплоемкости.

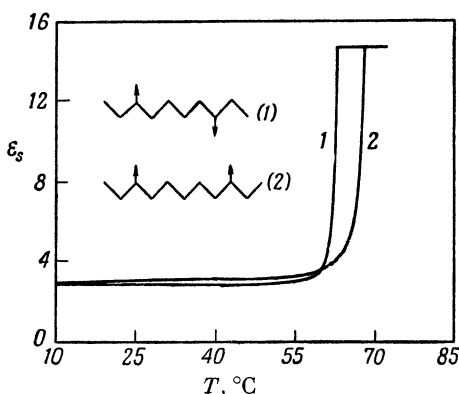
в различные положения равновесия дает вклад Δc_p в c_p , который характеризует переход от упорядоченности к неупорядоченности. Он приводит в резкому возрастанию c_p вблизи температуры перехода и к резкому падению c_p выше этой температуры. Фиг. 46 показывает, что Δc_p может быть отделена от нормальной удельной теплоемкости с достаточно хорошей точностью. Этот переход связан с изменением энтропии ΔS , которое дается извест-

¹⁾ Этот переход теперь найден Верой Даниэль [Nature, (1949)] в парафино-кетонном растворе.— Прим. авт. при корректуре.

ным термодинамическим соотношением

$$\Delta S = \int \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (17.16)$$

где интегрирование проводится по всем температурам. Если ΔS — увеличение энтропии, приходящееся на одну



Ф и г. 47. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s двух дикетонов $C_{10}H_{18}O_2$ (1) и $C_{11}H_{20}O_2$ (2), согласно Мюллеру [56].

Молекулярные цепочки в нескрученном состоянии показаны в виде зигзагообразной ломаной линии; стрелки показывают направления дипольных кетонных групп.

молекулу, то на одно упорядоченное состояние приходится $e^{\Delta S/k}$ неупорядоченных состояний. Таким образом, можно ожидать, что

$$\Delta S = k \ln 2. \quad (17.17)$$

В действительности, однако, экспериментальное значение ΔS равно $3k \approx k \ln 20$. Это означает, что при температуре выше температуры перехода число положений равновесия цепочки значительно больше двух. По всей вероятности указанное обстоятельство обусловлено «скручиванием» цепочек [19], которое можно ожидать ввиду гибкости последних, учтенной ранее при обсуждении времен релаксации разбавленных растворов кетонов (§ 16).

Дополнительное доказательство «скрученности» цепочек вблизи температуры перехода было дано Мюллером [56]. Он измерил диэлектрическую проницаемость кетонов, содержащих две кетонные группы, т. е. два одинаковых диполя, в двух различных случаях: 1) когда число звеньев цепи между кетонными группами нечетно, и 2) когда число звеньев четно. В случае «1» диполи кетонных групп в нескрученной цепочке антипараллельны, так что полный дипольный момент обращается в нуль, в то время, как в случае «2» они параллельны. Тем не менее, в случае «2» имеет место возрастание диэлектрической проницаемости с температурой ниже температуры перехода (см. фиг. 47), подобное возрастанию в случае «1». Это возможно лишь в том случае, когда в указанной области температур имеет место скручивание цепочек; иначе молекула кетона в случае «1» вела бы себя как неполярная молекула и диэлектрическая проницаемость не зависела бы от температуры.

§ 18. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы — это материалы, в которых каждый узел решетки занят ионом. Примерами таких материалов являются щелочно-галогидные соединения, такие, как каменная соль, NaCl , которая образует простую кубическую решетку, состоящую из двух входящих друг в друга гранцентрированных кубических решеток из ионов Na^+ и Cl^- . Обычно отрицательные ионы много больше, чем положительные, и часто отрицательный заряд первых частично покрывает область соседних положительных ионов, так что не всегда можно считать заряд иона целым кратным элементарного заряда $\pm e$. В последовательной теории кристаллической решетки, развитой Борном и Гешперт-Майер [5] в случае щелочно-галогидных кристаллов предполагается, что заряды положительных и отрицательных ионов полностью разделены. В этой теории энергия связи и другие свойства кристаллов рассчитываются в предположении, что взаимодействие между ионами складывается из: 1) притяжения между ионами с зарядом $\pm e$, 2) отталкивания между

ближайшими соседями и 3) некоторых поправочных членов, обязанных ван-дер-ваальсовым силам.

Поляризация ионных кристаллов полностью обусловлена упругими смещениями как в оптическом, так и в инфракрасном диапазоне частот. Поляризация при частотах в оптическом диапазоне, как указывалось в § 14, обусловлена смещением электронов относительно ядер, и соответствующие резонансные частоты лежат в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Поляризация при частотах в инфракрасном диапазоне связана со смещением ядер и обычно сопровождается смещением электронов относительно ядер. В ионных кристаллах поляризация при инфракрасных частотах играет существенную роль в отличие от других веществ, в которых она является лишь малой частью полной поляризации. В связи с этим мы подробнее, чем прежде, остановимся на поляризации в области инфракрасных частот. В наиболее общем виде поляризация (не обязательно однородная) может считаться результатом суперпозиции плоских поляризационных волн, длины которых лежат в интервале от величины порядка постоянной решетки до бесконечности; последний случай соответствует однородной поляризации. Частоты поляризационных волн падают на две основные области, соответствующие ультрафиолетовой и инфракрасной частям спектра, но длины волн в обеих областях могут простираются от значений порядка постоянной решетки до бесконечности. Поляризационные волны, длина которых меньше размера кристаллического образца, могут быть разделены на продольные и поперечные в предположении, что кристалл электрически изотропен. Для плоских волн, распространяющихся в направлении \mathbf{k} и имеющих длину волны $2\pi/k$ и частоту $\omega/2\pi$, имеем

$$\mathbf{P} \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad \mathbf{E} \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad (18.1)$$

где \mathbf{D} и \mathbf{E} — электрическая индукция и напряженность электрического поля, создаваемые поляризационной волной. Если магнитное поле также считается связанным с поляризационной волной, то с помощью соотношения (18.1) уравнения Максвелла приводят к известной формуле $k = n\omega/c$ (n — показатель преломления). Таким

образом, если исключить поляризационные волны с этим волновым числом k , т. е. исключить наличие электромагнитного излучения, то магнитное поле и магнитная индукция должны обратиться в нуль. Предполагая также, что свободные заряды и токи проводимости отсутствуют, мы имеем $\rho = 0$, $j = 0$, $B = 0$ и, следовательно, из уравнений Максвелла [см. уравнения (A1.1) и (A1.3)] для поляризационных волн получаем

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0. \quad (18.2)$$

или, учитывая соотношение $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ и (18.1),

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{P} = -4\pi i k \mathbf{P}. \quad (18.3)$$

Отсюда следует, что три вектора \mathbf{E} , \mathbf{P} и \mathbf{D} параллельны. Для продольных волн волновой вектор \mathbf{k} параллелен \mathbf{P} или \mathbf{D} , так что равенства

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = i k \mathbf{D} = 0$$

приводят к $\mathbf{D} = 0$. Однако для поперечных волн \mathbf{k} перпендикулярен \mathbf{D} или \mathbf{P} . Поэтому из (18.3) следует $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$, что вместе со вторым условием (18.2) приводит к $\mathbf{E} = 0$. Таким образом, мы показали, что

$$\mathbf{D} = 0, \quad \text{т. е. } \mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P} \quad \text{для продольных волн,} \quad (18.4)$$

$$\mathbf{E} = 0, \quad \text{т. е. } \mathbf{D} = 4\pi\mathbf{P} \quad \text{для поперечных волн.} \quad (18.5)$$

Рассмотрим теперь сферический образец, радиус которого является большим по сравнению с постоянной решетки и малым по сравнению с $c/\nu\epsilon_s^{1/2}$, где ν — частота приложенного электрического поля. Это значит, что мы интересуемся практически однородной или почти однородной поляризацией сферы. В этом случае различие между продольными и поперечными волнами отсутствует. Более того, ниже будет показано, что частоты этих поляризационных волн с большой длиной волны в некоторой сфере отличаются от частот в образце, размеры которого велики по сравнению с длиной волны. Для этого случая однородной поляризации, если $\mathbf{P}_{\text{опт.}}$ и $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$ есть поляризация при оптических и инфракрасных частотах соответственно (см. § 14), полная поляризация равна

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{опт.}} + \mathbf{P}_{\text{инф.}} \quad (18.6)$$

Как указывалось в § 14, поляризация в оптическом диапазоне $P_{\text{опт.}}$ полностью обязана смещению электронов относительно атомных ядер (электронная поляризация). Однако поляризация в инфракрасном диапазоне обусловлена частично смещением ионов в целом (считающихся жесткими; атомная поляризация) и частично смещением электронов, которые получают непосредственно вследствие изменения положения ионов. Это электронное смещение, «индуцированное» движением ионов, отсутствует лишь в исключительных случаях. Таким образом, имеются два смещения электронов, накладывающихся одно на другое. Однако, поскольку второе обусловлено изменением положения ионов, оно существенно для явлений в инфракрасном диапазоне частот и вместе с «атомной» поляризацией образует величину $P_{\text{инф.}}$. Две компоненты поляризации $P_{\text{опт.}}$ и $P_{\text{инф.}}$ могут тогда рассматриваться как независимые одна от другой, т. е. они складываются линейно без взаимного искажения¹⁾.

Если бы полная поляризация была разделена на две компоненты иным способом (например, на «атомную» и «электронную» компоненты), то эти компоненты не могли бы рассматриваться независимыми, так как атомное смещение обычно сопровождается и определенным электронным смещением.

Допустим теперь, что сфера помещена в однородное поле E_0 , создаваемое источниками вне сферы. Тогда при равновесии, согласно выражению (A2.16), поле внутри сферы равно

$$E = \frac{3E_0}{\epsilon_s + 2} \quad (\text{статический случай}), \quad (18.7)$$

если E_0 — статическое поле. Следовательно, используя соотношение (1.9), получаем

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} E_0 \quad (\text{статический случай}). \quad (18.8)$$

Если внешнее поле E_0 не является статическим и частота его изменения велика по сравнению с инфракрасной резонансной частотой, но меньше оптической резонанс-

¹⁾ Колебания называются нормальными колебаниями, если они накладываются линейно.

ной частоты, то возбуждается лишь «оптическая» поляризация, и диэлектрическая проницаемость равна $\epsilon = n^2$. Таким образом, в соответствии с (18.8) находим

$$P_{\text{опт.}} = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} E_0. \quad (18.9)$$

Это соотношение выполняется при всех частотах, меньших тех, которые лежат в пределах оптической резонансной полосы, включая частоты, меньшие инфракрасной резонансной частоты, хотя в последнем случае соотношение $\epsilon = n^2$ уже не справедливо.

Пусть теперь α , $\alpha_{\text{опт.}}$ и $\alpha_{\text{инф.}}$ — полная, «оптическая» и «инфракрасная» поляризуемости сферы соответственно. Тогда по определению (см. § 14), если V есть объем сферы, соотношения

$$P = \frac{\alpha}{V} E_0, \quad P_{\text{опт.}} = \frac{\alpha_{\text{опт.}}}{V} E_0, \quad P_{\text{инф.}} = \frac{\alpha_{\text{инф.}}}{V} E_0$$

(статический случай) (18.10)

справедливы для равновесной поляризации в статическом поле. Следовательно, используя равенства (18.9), (18.8) и (18.6), если a_m — радиус сферы, т. е. $V = (4\pi/3)a_m^3$, получаем

$$\frac{\alpha_{\text{инф.}}}{a_m^3} = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3(\epsilon_s - n^2)}{(\epsilon_s + 2)(n^2 + 2)}. \quad (18.11)$$

Рассмотрим теперь колебания однородной поляризации (т. е. поляризационные волны с бесконечной длиной волны) сферы. Будем считать, что материал имеет только одну резонансную инфракрасную частоту, и обозначим через $\omega_s/2\pi$ ее значение в отсутствие внешнего поля. Если предположить, что эти колебания являются гармоническими, то в отсутствие внешнего поля поляризация $P_{\text{инф.}}$ должна удовлетворять уравнению

$$\ddot{P}_{\text{инф.}} + \omega_s^2 P_{\text{инф.}} = 0.$$

С точностью до постоянного множителя первый член этого уравнения представляет собой скорость изменения количества движения иона, а второй — возвращающую силу (с обратным знаком). При наличии внешнего поля E_0 , которое может зависеть от времени, первая часть при-

веденного выше уравнения должна быть равна внешней силе, обусловленной внешним полем (с точностью до постоянного множителя), т. е. должна быть пропорциональна E_0 с множителем пропорциональности, не зависящим от частоты. Этот множитель может быть получен при рассмотрении статического случая, для которого $\dot{P}_{\text{инф.}} = 0$ и для которого выполняется последнее соотношение (18.10). Таким образом,

$$\frac{1}{\omega_s^2} \ddot{P}_{\text{инф.}} + P_{\text{инф.}} = \frac{3}{4\pi} \frac{\alpha_{\text{инф.}}}{a_m^3} E_0. \quad (18.12)$$

Обратимся теперь к изучению поляризационных волн в образце, размеры которого велики по сравнению с длиной волны. Чтобы рассчитать инфракрасную частоту в этом случае, рассмотрим внутри образца сферическую область, радиус которой a_m мал по сравнению с длиной волны, но велик по сравнению с постоянной решетки. Поляризация внутри такой сферы почти однородна, так что к ней могут быть применены уравнения, выведенные выше. В частности, уравнение (18.12) будет справедливым, если E_0 теперь представляет собой поле внутри сферы, созданное поляризацией окружающего ее вещества. Это означает, что поле E_0 должно быть периодическим и иметь такой же период, как и поляризационная волна. Кроме того, можно ожидать, что E_0 должно быть пропорционально $P_{\text{инф.}}$ [см. ниже равенство (18.15)]. Внутри сферы такое поле E_0 увеличивает индуцированную «оптическую» поляризацию $P_{\text{опт.}}$ (пропорциональную E_0), которая может быть вычислена из соотношения (18.9); «инфракрасная» же поляризация находится из уравнения (18.12).

Таким образом, если предположить, что из уравнения (18.12) следует то же самое значение $P_{\text{инф.}}$, которое ранее было получено для малой изолированной сферы, но с приложенным внешним полем, то будет иметь место наложение на $P_{\text{инф.}}$ оптической поляризации, обязанной полю E_0 , создаваемому остальной частью образца, поскольку эта сфера является теперь областью внутри образца. Следовательно, в большом (по сравнению с длиной волны) образце «инфракрасная» поляризационная

волна связана с поляризацией $\mathbf{P}_{\text{инф.}} + \mathbf{P}_{\text{опт.}}$ в отличие от случая малой (по сравнению с длиной волны) сферы, в которой поляризационная волна по определению $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$ обусловлена лишь поляризацией $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$. Это значит, что поляризация $\mathbf{P}_{\text{инф.}} + \mathbf{P}_{\text{опт.}}$, обусловленная инфракрасной поляризационной волной в большом образце, складывается из атомной и электронной поляризации иным образом, чем в малой сфере¹⁾.

Покажем теперь, что результаты этого сложения для продольных и поперечных волн различаются и что частоты этих двух типов волн также различны.

Можно ожидать, что внешнее поле \mathbf{E}_0 пропорционально полной поляризации \mathbf{P} , т. е., например,

$$\mathbf{E}_0 = q \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} = q \frac{4\pi}{3} (\mathbf{P}_{\text{опт.}} + \mathbf{P}_{\text{инф.}}), \quad (18.13)$$

где постоянная q будет определена позже. Подставляя (18.13) в (18.9) и разрешая относительно $\mathbf{P}_{\text{опт.}}$, получаем

$$\mathbf{P}_{\text{опт.}} = \frac{q(n^2 - 1)}{n^2 + 2 - q(n^2 - 1)} \mathbf{P}_{\text{инф.}}. \quad (18.14)$$

Снова подставляя (18.14) в (18.13), находим

$$\begin{aligned} \frac{3}{4\pi} \mathbf{E}_0 &= q \mathbf{P}_{\text{инф.}} \left[1 + \frac{q(n^2 - 1)}{n^2 + 2 - q(n^2 - 1)} \right] = \\ &= q \mathbf{P}_{\text{инф.}} \frac{n^2 + 2}{n^2 + 2 - q(n^2 - 1)}. \end{aligned} \quad (18.15)$$

Следовательно, при использовании (18.11) и (18.15) уравнение (18.12) принимает вид

$$\frac{1}{\omega_s^2} \ddot{\mathbf{P}}_{\text{инф.}} + \mathbf{P}_{\text{инф.}} = \frac{\varepsilon_s - n^2}{\varepsilon_s + 2} \frac{3q}{n^2 + 2 - q(n^2 - 1)} \mathbf{P}_{\text{инф.}}. \quad (18.16)$$

Это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\frac{1}{\omega^2} \ddot{\mathbf{P}}_{\text{инф.}} + \mathbf{P}_{\text{инф.}} = 0. \quad (18.17)$$

¹⁾ Теперь поляризация $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$, которая являлась нормальным колебанием сферы, в большом образце уже не будет нормальным колебанием.

Последнее уравнение показывает, что колебания имеют частоту $\omega/2\pi$, определяемую соотношением

$$\frac{\omega^2}{\omega_s^2} = 1 - \frac{\epsilon_s - n^2}{\epsilon_s + 2} \frac{3q}{n^2 + 2 - q(n^2 - 1)}. \quad (18.18)$$

Для определения q заметим, что макроскопическое поле \mathbf{E} внутри сферы можно рассматривать, как складывающееся из вклада \mathbf{E}_0 области образца, лежащей вне сферы, и собственного поля \mathbf{E}_s сферы. Согласно (А 2.21), последнее равно $-(4\pi/3)\mathbf{P}$, так что

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (18.19)$$

Подставляя сюда \mathbf{E} из равенств (18.4) и (18.5), имеем

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} = \begin{cases} \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} & \text{для поперечных волн,} \\ -\frac{8\pi}{3}\mathbf{P} & \text{для продольных волн.} \end{cases} \quad (18.20)$$

Сравнение с (18.13) показывает, что

$$q = \begin{cases} 1 & \text{для поперечных волн,} \\ -2 & \text{для продольных волн.} \end{cases} \quad (18.21)$$

Обозначая угловые частоты продольных и поперечных волн через ω_l и ω_t соответственно и подставляя (18.21) в (18.18), получаем

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_s^2} = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_s + 2}, \quad \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2} = \frac{\epsilon_s}{n^2} \frac{n^2 + 2}{\epsilon_s + 2}. \quad (18.22)$$

Таким образом, отношение продольной частоты к поперечной равно [25, 39, 47, 48]

$$\frac{\omega_l}{\omega_t} = \left(\frac{\epsilon_s}{n^2} \right)^{1/2}. \quad (18.23)$$

Мы видим, что частота продольных поляризационных волн больше частоты поперечных поляризационных волн. Промежуточное значение имеет частота поляризационных волн в сфере, радиус которой мал по сравнению с длиной волны. Подставляя значение (18.21) в соотношение (18.14), мы получаем также, что индуцированная «оптическая»

поляризация имеет противоположные знаки для двух типов волн. Наконец, следует опять подчеркнуть, что эти заключения справедливы только для больших по сравнению с постоянной решетки длин волн.

Обратимся теперь к расчету статической диэлектрической проницаемости, с помощью которого она может быть выражена через частоты в инфракрасном диапазоне. Снова рассмотрим сферу, однородно поляризованную постоянным внешним полем E_0 , приводящим к статической поляризации $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{опт.}} + \mathbf{P}_{\text{инф.}}$. Изменение $F - F_0$ свободной энергии, обусловленное «инфракрасной» поляризацией $P_{\text{инф.}}$, можно считать слагающимся из собственной энергии, пропорциональной $P_{\text{инф.}}^2$ и обусловленной упругим смещением, и энергии взаимодействия $-\mathbf{P}_{\text{инф.}} \mathbf{E}_0 V$. Таким образом, следуя выкладкам, подобным приведенным в § 2 приложения А (см. п. 3), получаем

$$F - F_0 = -\mathbf{P}_{\text{инф.}} \mathbf{E}_0 V + \frac{1}{2} C^2 V P_{\text{инф.}}^2, \quad (18.24)$$

где постоянная $\frac{1}{2} (C^2/V)$ обозначена в том же приложении через γ . При равновесии F имеет минимум, если рассматривать $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$ в качестве векторного параметра, так как $\mathbf{P}_{\text{инф.}}$ и $\mathbf{P}_{\text{опт.}}$ не зависят друг от друга в случае сферы. Следовательно, согласно приложению,

$$\mathbf{P}_{\text{инф.}} = \frac{\mathbf{E}_0}{C^2}. \quad (18.25)$$

Подставляя это выражение в третье соотношение (18.10) и используя (18.11), получаем

$$\frac{\varepsilon_s - n^2}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{3} \frac{1}{C^2}. \quad (18.26)$$

Обобщенная координата смещения \mathbf{Q} , отнесенная к отдельной единичной ячейке, при упругом смещении может быть всегда определена так, что собственная энергия сферы будет равна

$$\frac{1}{2} N_0 V M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q^2, \quad (18.27)$$

где $M_{\text{прив.}}$ — приведенная масса иона и N_0 — число единичных ячеек в единице объема. Указанное выражение

должно быть равно $\frac{1}{2} C^2 V P_{\text{инф.}}^2$, так что

$$C^2 = \frac{N_0 M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q^2}{P_{\text{инф.}}^2}. \quad (18.28)$$

Кроме того, поляризация $P_{\text{инф.}}$ должна быть пропорциональна смещению Q и числу ячеек в единице объема. Поэтому мы можем ввести эффективный заряд иона e^* ¹⁾ с помощью следующего равенства:

$$P_{\text{инф.}} = e^* N_0 Q. \quad (18.29)$$

Подставляя значение C^2 из (18.28) в соотношение (18.26) и используя равенство (18.29), мы, таким образом, находим²⁾ (см. [77])

$$\frac{\epsilon_s - n^2}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{3} \frac{e^{*2} N_0}{M_{\text{прив.}} \omega_s^2}. \quad (18.30)$$

Если вместо ω_s ввести поперечную угловую частоту ω_t из равенства (18.22), то соотношение (18.30) принимает следующий вид:

$$\epsilon_s - n^2 = 4\pi \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{e^{*2} N_0}{M_{\text{прив.}} \omega_t^2}. \quad (18.31)$$

При выводе этой формулы мы следовали макроскопической теории, за исключением той части вывода, в которой были введены $M_{\text{прив.}}$ и e^* с помощью равенств (18.27) и (18.29).

¹⁾ Следует помнить, что $P_{\text{инф.}}$ определялась здесь как поляризация, обусловленная нормальными колебаниями малой сферы в инфракрасном диапазоне. Поэтому эффективный заряд e^* является величиной, характеризующей сферу.

²⁾ Иной способ вывода соотношения (18.30) заключается в использовании общей теории (см. § 7), согласно которой [см. (7.21) и (7.44)]

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3V} \frac{\overline{M}_{\text{вак.}}^2}{3kT},$$

где $\overline{M}_{\text{вак.}}^2$ — средний квадрат спонтанных флуктуаций момента диэлектрической сферы объемом V в вакууме; $\overline{M}_{\text{вак.}}^2$ в рассматриваемом случае гармонических колебаний представляет собой сумму оптического и инфракрасного членов и пропорционален kT .

Одна из этих двух констант — приведенная масса $M_{\text{прив.}}$ — всегда может быть найдена, если известны массы ионов и структура кристалла с помощью теории кристаллической решетки Борна [5]. Вычисление эффективного заряда e^* , однако, требует детального знания короткодействующего взаимодействия и распределения заряда в решетке. Причина такого различного поведения массы и заряда заключается в том, что масса концентрируется в ядре и вклад электронов в массу пренебрежимо мал, в то время, как заряд нельзя считать сосредоточенным в точке, за исключением рассмотрения дальнедействующего взаимодействия.

В качестве примера рассмотрим кристалл типа NaCl. Пусть M^+ и M^- — массы положительных и отрицательных ионов и r^+ и r^- — их смещения. При колебании сферы, соответствующем поляризационной волне с бесконечной длиной волны, поляризация однородна в любой момент времени. Это означает, что смещения r^+ и r^- имеют одинаковые значения в каждой единичной ячейке, но что направление r^+ противоположно направлению r^- . Возвращающая сила должна быть тогда пропорциональна $|r^+ - r^-|$ и должна действовать на положительные и отрицательные ионы в противоположных направлениях. Отсюда мы приходим к следующему соотношению:

$$Q = r^+ - r^-, \quad (18.32)$$

так как тогда, если возвращающую силу положить равной $\pm M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q$, то выражение (18.27) будет давать собственную энергию сферы. Указанное предположение относительно возвращающей силы требует, чтобы

$$M^+ \ddot{r}^+ + M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q = 0, \quad M^- \ddot{r}^- - M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q = 0. \quad (18.33)$$

Деля первое и второе уравнения (18.33) на M^+ и M^- соответственно и вычитая из первого второе, приходим при учете равенства (18.32) к уравнению

$$\ddot{Q} + M_{\text{прив.}} \left(\frac{1}{M^+} + \frac{1}{M^-} \right) \omega_s^2 Q = 0. \quad (18.34)$$

Это уравнение дает требуемую угловую частоту ω_s , если положить

$$\frac{1}{M_{\text{прив.}}} = \frac{1}{M^+} + \frac{1}{M^-}. \quad (18.35)$$

Таким образом, мы вычислили приведенную массу. Эффективный заряд e^* можно получить путем вычисления поляризации сферы при заданном смещении Q , согласно формуле (18.29). При предположении, что неполярное взаимодействие отсутствует и что заряды соседних ионов не перекрываются, легко показать, что в этом случае эффективный заряд e^* равен e , где $\pm e$ — заряд иона. Это предположение об отсутствии неполярных сил, однако, совершенно произвольно. В действительности возвращающая сила обусловлена главным образом короткодействующими силами отталкивания между соседями. Удовлетворительный расчет e^* пока еще не проведен.

Таблица 4

$$(\lambda_l = 2\pi c/\omega_l)$$

Кристалл	ϵ_s	n^2	$\lambda_l, 10^{-4}$ см	e^*/e
LiF	9,3	1,92	32,6	0,83
NaF	6,0	1,74	40,6	0,94
NaCl	5,6	2,25	61,1	0,76
NaBr	6,0	2,62	74,7	0,85
NaJ	6,6	2,91	85,5	0,71
KCl	4,7	2,13	70,7	0,80
KBr	4,8	2,33	88,3	0,76
KJ	4,9	2,69	10,2	0,69
RbCl	5,0	2,19	84,8	0,86
RbBr	5,0	2,33	114	0,88
RbJ	5,0	2,63	129,5	0,78
CsCl	7,2	2,60	102	0,88
CsBr	6,5	2,78	134	0,81
TlCl	32	5,10	117	1,11
CuCl	10	3,57	53	1,10
CuBr	8	4,08	57	1,0
MgO	10	2,95	17,3	2·0,88
CaO	12	3,28	27,4	2·0,76
SrO	13	3,31	47	2·0,60

Мы показали, таким образом, что на современной стадии развития теории все величины, входящие в соотноше-

ние (18.31), за исключением e^* , могут быть получены из эксперимента. Поэтому использование этого соотношения дает возможность полуэмпирического определения эффективного заряда e^* . Табл. 4 (см. [77]) показывает, что для щелочно-галоидных кристаллов отношение e^*/e меньше единицы. Однако это обстоятельство не обязательно является показателем резко выраженного перекрытия зарядов соседних ионов. Можно показать также, что возникновение однородной поляризации путем смещения ядер ионов и электронной поляризации, имеющей противоположное направление, вызвано короткодействующими силами.

В табл. 4 для окислов в отношении e^*/e выделен фактор 2 с целью показать, что идеальный ион кислорода имеет двойной заряд. Мы видим, что $\frac{1}{2}e^*/e$ в этом случае несколько меньше, но того же порядка, что и e^*/e для щелочно-галоидных кристаллов. Нужно также отметить, что высокая диэлектрическая проницаемость TiCl_3 не приводит к слишком большому значению e^*/e , но скорее связана с большим показателем преломления. Действительно, даже в случае кристалла TiO_2 , диэлектрическая проницаемость которого больше чем 100, значение величины $\frac{1}{2}(e^*/e)$, отнесенное к ионам кислорода, как показал Сигети [77], оказывается $\sim 0,7$. За высокое значение диэлектрической проницаемости ответственны главным образом большой показатель преломления и большие заряды ионов.

В вышеизложенном обсуждении мы использовали соотношение (18.31), но не (18.30), так как из опыта может быть получена ω_t (а не ω_s). Соотношение (18.31) очень похоже на соотношение, выведенное Борном [5] путем приближенного метода. Последнее соотношение не содержит множителя $[(n^2+2)/3]^2$, и эффективный заряд e^* в нем заменен обычным зарядом иона e .

Следует помнить, что соотношения (18.31) и (18.30) эквивалентны вследствие соотношения (18.22) между ω_t и ω_s . В этой связи встает вопрос о возможности постоянной поляризации ионных кристаллов. Разрешая соотношение (18.30) относительно ϵ_s , получаем

$$\epsilon_s \rightarrow \infty, \text{ когда } \frac{4\pi}{3} \frac{n^2+2}{3} \frac{e^{*2}N_0}{M_{\text{прив.}} \omega_s^2} \rightarrow 1. \quad (18.36)$$

С другой стороны, при $\epsilon_s \rightarrow \infty$ из первого соотношения (18.22) следует, что $\omega_i \rightarrow 0$ (если исключить случай $\omega_s \rightarrow \rightarrow \infty$). Но при $\omega_i \rightarrow 0$ соотношение (18.31) приводит также к $\epsilon_s \rightarrow \infty$. Исследования в этих направлениях очень важны ввиду тех свойств, которыми обладают кристаллы, подобные титанату бария. Однако эти исследования еще не получили достаточного развития, чтобы их можно было включить в настоящую книгу.

§ 1. МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ
ЭЛЕКТРОДИНАМИКА

1. Сохранение энергии

Макроскопическая электродинамика базируется на уравнениях Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{A1.1}) \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (\text{A1.3})$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (\text{A1.2}) \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A1.4})$$

где \mathbf{H} — напряженность магнитного поля, \mathbf{B} — магнитная индукция, ρ — плотность истинного заряда, \mathbf{j} — плотность тока проводимости, \mathbf{E} — напряженность электрического поля, \mathbf{D} — электрическая индукция (см. § 1). Чтобы можно было однозначно вычислить векторы поля \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{B} по заданным ρ и \mathbf{j} , уравнения Максвелла должны быть дополнены двумя соотношениями типа

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{D}) \quad \text{и} \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{B}). \quad (\text{A1.5})$$

Эти соотношения не включаются в число основных уравнений электромагнитного поля; они характеризуют материал среды. Для веществ, которые рассматриваются в настоящей книге, предполагается, что равенство

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} \quad (\text{A1.6})$$

справедливо с хорошим приближением.

Чтобы ввести энергетические соотношения, умножим уравнение (A1.2) на \mathbf{E} , а уравнение (A1.1) — на \mathbf{H} , и из первого полученного соотношения вычтем второе. Тогда, используя равенство

$$\mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} - \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \operatorname{div} \mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

и учитывая соотношение (A1.6), получим после умножения на $c/4\pi$

$$\frac{1}{4\pi} \left(\mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right) + \frac{c}{4\pi} \operatorname{div} \mathbf{E} \times \mathbf{H} + \mathbf{jE} = 0. \quad (\text{A1.7})$$

В книгах по макроскопической электродинамике подробно обсуждается тот факт, что последний член этого соотношения представляет собой скорость превращения энергии электромагнитного поля на единицу объема в другие виды энергии (тепловую, кинетическую энергию частиц и т. п.), в той мере, в какой эти виды энергии связаны с током проводимости. Величина $(c/4\pi) \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ есть вектор Пойнтинга, представляющий собой интенсивность потока энергии; поэтому второй член дает скорость истечения электромагнитной энергии на единицу объема. Тогда из закона сохранения энергии следует, что первый член должен представлять собой скорость изменения энергии, содержащейся в единице объема, при условии отсутствия потока других типов энергии (например, потоков тепла). Далее,

$$\frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{H^2}{8\pi} \right),$$

так что в $H^2/8\pi$ легко узнать плотность магнитной энергии. Тогда естественно положить, что выражение

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} (\mathbf{D}) d\mathbf{D}$$

должно представлять плотность электрической энергии. Интеграл распространяется на значения от $E=0$ до данного значения напряженности поля. Действительно, если $\mathbf{E} = \mathbf{D}/\epsilon_s$, то для напряженности поля E_0 имеем

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{E_0} \mathbf{E} d\mathbf{D} = \frac{\epsilon_s}{8\pi} E_0^2, \quad (\text{A1.8})$$

при условии, что ϵ_s может считаться постоянной величиной. Такое интегрирование, однако, возможно, если \mathbf{E} является однозначной функцией \mathbf{D} ; в противном случае интеграл не имеет единственного значения. Таким образом, только в этом случае можно определить электрическую энергию без дальнейших исследований.

Вообще говоря, можно сделать заключение о том, что

$$\frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D} \quad (\text{A1.9})$$

представляет собой изменение плотности энергии (необязательно электрической энергии), связанное с изменением \mathbf{D} на величину $d\mathbf{D}$, если отсутствует поток энергии какого-либо другого типа.

В § 3 было показано, как может быть вычислена с помощью этого выражения полная энергия.

2. Ток проводимости и потери энергии в периодических полях

Будем считать, как и в § 2, что электрическое поле является однородным и его напряженность зависит от времени по закону $E = E_0 \cos \omega t$ и

$$D = \varepsilon_1 E_0 \cos \omega t + \varepsilon_2 E_0 \sin \omega t = \varepsilon_1 E_0 \cos \omega t - \frac{\varepsilon_2}{\omega} \frac{\partial E}{\partial t}.$$

Тогда, используя уравнение

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\omega^2 E$$

и полагая ток проводимости j равным нулю, правую часть уравнения (A1.2) можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\varepsilon_1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varepsilon_2 \omega}{c} E. \quad (\text{A1.10})$$

Если, с другой стороны, $j \neq 0$ и если выполняется закон Ома, т. е. если

$$j = \sigma E,$$

(где σ — проводимость) и, кроме того, $\varepsilon_2 = 0$, то правая часть уравнения (A1.2) оказывается равной

$$\frac{\varepsilon_1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma E. \quad (\text{A1.11})$$

Из сравнения выражений (A1.10) и (A1.11) видно, что в периодических полях введение двух диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ [см. § 2, равенство (2.8)] эквивалентно использованию одного $\varepsilon_1(\omega)$ при

$\varepsilon_2 = 0$, но при введении (вместо ε_2) проводимости $\sigma(\omega)$, зависящей от частоты. Эти две величины связаны соотношением

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{4\pi}. \quad (\text{A1.12})$$

Закон Джоуля для потерь энергии L на единицу объема может быть тогда записан в виде

$$L = \sigma \overline{E^2} = \frac{1}{2} \sigma E_0^2, \quad (\text{A1.13})$$

где черта над E^2 означает среднее по одному периоду. Подставляя сюда выражение для σ из (A1.12), получаем выражение для L , эквивалентное (3.15).

3. Соотношение между $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$

Для вывода соотношений (2.16) и (2.17) применим преобразование Фурье к соотношениям (2.14) и (2.15). Тогда из (2.14) имеем

$$\alpha(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\varepsilon_1(\mu) - \varepsilon_{\infty}] \cos \mu x \, d\mu, \quad (\text{A1.14})$$

а из (2.15) имеем

$$\alpha(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon_2(\mu) \sin \mu x \, d\mu. \quad (\text{A1.15})$$

Подставляя (A1.15) в (2.14), получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_{\infty} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \left[\cos \omega x \int_0^{\infty} \varepsilon_2(\mu) \sin \mu x \, d\mu \right] = \\ &= \frac{2}{\pi} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} d\mu \left[\varepsilon_2(\mu) \int_0^R \cos \omega x \sin \mu x \, dx \right] = \\ &= \frac{2}{\pi} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \varepsilon_2(\mu) \frac{1}{2} \left[\frac{1 - \cos(\mu + \omega)R}{\mu + \omega} + \frac{1 - \cos(\mu - \omega)R}{\mu - \omega} \right] d\mu. \end{aligned} \quad (\text{A1.16})$$

Интегралы, содержащие члены с косинусами, обращаются в нуль, если $R \rightarrow \infty$. Остальные члены сразу дают соотношение (2.16).

Наконец, подставляя (A1.14) в (2.15), находим

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \left\{ \sin \omega x \int_0^{\infty} [\varepsilon_1(\mu) - \varepsilon_{\infty}] \cos \mu x d\mu \right\}, \quad (\text{A1.17})$$

откуда аналогичным путем следует соотношение (2.17)

4. Соотношение между диэлектрическими проницаемостями и оптическими константами

Из уравнений Максвелла (A1.1) – (A1.4) может быть получено волновое уравнение. Для этой цели применим оператор rot к уравнению (A1.1) и оператор $1/c (\partial/\partial t)$ к уравнению (A1.2). Тогда, используя (A1.6), можно исключить H . Для периодических решений имеем $\mathbf{D} = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}$. и, следовательно, в отсутствие свободных зарядов (т. е. при $\rho = 0$) и тока проводимости ($j = 0$) находим

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (\text{A1.18})$$

если используем соотношение

$$\text{rot rot } \mathbf{E} = \text{grad div } \mathbf{E} - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E},$$

так как при $\rho = 0$ из (A1.3) следует, что $\text{div } \mathbf{E} = 0$.

Теперь предположим, что волновое уравнение имеет решение, представляющее волну, которая распространяется в диэлектрике в направлении оси x

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} \exp \left[-(\kappa - in) \frac{\omega}{c} x - i\omega t \right], \quad (\text{A1.19})$$

где \mathbf{A} — постоянный вектор, перпендикулярный оси x . Здесь, в соответствии с обычным определением оптических констант, n является показателем преломления, а κ — коэффициентом поглощения. Они могут быть выражены через комплексную диэлектрическую проницаемость ε [см. (2.8)]. Действительно, после подстановки (A1.19) в уравнение (A1.18) находим

$$(n + i\kappa)^2 = \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2.$$

Следовательно,

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (\text{A1.20})$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa. \quad (\text{A1.21})$$

Последнее равенство при учете соотношения (A1.12) может быть записано в ином виде:

$$n\kappa = \frac{2\pi}{\omega} \sigma. \quad (\text{A1.22})$$

§ 2. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ.

ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Основная задача

Рассмотрим бесконечный однородный диэлектрик со статической диэлектрической проницаемостью¹⁾ ε_1 , который содержит сферическую область радиуса a с диэлектрической проницаемостью ε_2 . Вычислим напряженность электрического поля, создаваемого одним из следующих источников.

а) Внешние источники, дающие постоянное поле E_∞ (например, в направлении оси z) на большом расстоянии от сферы.

б) Точечный диполь с электрическим моментом μ (направленным, например, вдоль оси z), находящийся в центре сферы.

в) Протяженный диполь с моментом M (направленным, например, вдоль оси z) внутри сферы, возникающий от равномерно поляризованной сферы радиуса a

$$M = \frac{4\pi}{3} a^2 P_c, \quad (\text{A2.1})$$

где P_c — поляризация.

Пусть Φ — электростатический потенциал, так что напряженность поля равна

$$E = - \text{grad } \Phi. \quad (\text{A2.2})$$

¹⁾ В отличие от обозначений в основном тексте книги ε_1 и ε_2 теперь представляют собой статические диэлектрические проницаемости.

Электростатический потенциал Φ удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\nabla^2\Phi = 0 \quad (\text{A2.3})$$

и подчинен следующим условиям: если r — расстояние от центра сферы и θ — угол между \mathbf{r} и осью z , то

в случае «а»

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_\infty, \text{ т. е. } \Phi = -E_\infty r \cos \theta \text{ при } r \gg a; \quad (\text{A2.4})$$

в случае «б»

$$\Phi = \frac{\mu \cos \theta}{\varepsilon_2 r^2} \text{ при } r \rightarrow 0; \quad (\text{A2.5})$$

в случае «в»

$$\mathbf{D} = \varepsilon_2 \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_e \text{ при } r < a; \quad (\text{A2.6})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_1 \mathbf{E} \text{ при } r > a, \quad (\text{A2.7})$$

где \mathbf{D} — электрическая индукция. Во всех трех случаях нормальная компонента D_r вектора \mathbf{D} и тангенциальная компонента E_θ напряженности поля \mathbf{E} должны быть непрерывны при $r = a$.

Вычисления упрощаются при одновременном рассмотрении всех трех случаев, так как все они приводят к одной и той же угловой зависимости электростатического потенциала Φ . В общей теории Φ разлагается в ряд по сферическим функциям. В наших трех частных случаях из граничных условий следует, что все члены ряда, за исключением членов, пропорциональных $\cos \theta$, обращаются в нуль. При этом общее решение уравнения (A2.3) имеет вид

$$\Phi = -\left(\frac{A}{r^2} + Br\right) \cos \theta$$

и содержит две произвольные постоянные A и B . Они имеют различные значения вне сферы (A_1, B_1) и внутри сферы (A_2, B_2) и определяются из граничных условий. Используя (A2.4), находим, что $B_2 = E_\infty$ и, таким образом,

$$\Phi = -\left(\frac{A_1}{r^2} + E_\infty r\right) \cos \theta, \quad r > a. \quad (\text{A2.8})$$

Аналогично, из (A2.5) имеем $-A_1 = \mu/\varepsilon_2$, т. е.

$$\Phi = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_2 r^2} - B_2 r \right) \cos \theta, \quad r < a. \quad (\text{A2.9})$$

Согласно граничным условиям, тангенциальная составляющая

$$E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}$$

должна быть непрерывна при $r = a$, так что

$$\frac{A_1}{a^3} + E_\infty = -\frac{\mu}{\varepsilon_2 a^3} + B_2. \quad (\text{A2.10})$$

Аналогично, используя формулы (A2.6) и (A2.7), из условия непрерывности $D_r = \bar{D} \cos \theta$ при $r = a$ получаем

$$-2\varepsilon_1 \frac{A_1}{a^3} + \varepsilon_1 E_\infty = \frac{2\mu}{a^3} + \varepsilon_2 B_2 + 4\pi P_c. \quad (\text{A2.11})$$

Из этих двух соотношений находятся A_1 и B_2 :

$$\frac{A_1}{a^3} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\infty - \frac{3}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\mu}{a^3} - \frac{4\pi P_c}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (\text{A2.12})$$

$$B_2 = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\infty + \frac{2}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\mu}{a^3} - \frac{4\pi P_c}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (\text{A2.13})$$

Подставив (A2.12) и (A2.13) в решение (A2.8) и (A2.9), получим решение общей задачи.

При обсуждении мы теперь будем различать три случая.

а) Внутренние источники отсутствуют ($\mu = 0$, $P_c = 0$). В этом случае поле внутри сферы равно B_2 и будет называться полем полости G' . Таким образом, из соотношения (A2.13) с учетом (A2.2) получим

$$G' = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\infty, \quad (\text{A2.14})$$

что представляет собой поле внутри сферы. В частности, при $\varepsilon_2 = 1$, т. е. для пустой сферы,

$$G' (\varepsilon_2 = 1) = G = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + 1} E_\infty. \quad (\text{A2.15})$$

Если, с другой стороны, шар находится в вакууме, то $\epsilon_1 = 1$ и поле внутри сферы равно

$$\frac{3}{\epsilon_2 + 2} E_{\infty}. \quad (\text{A2.16})$$

Поле вне сферы, согласно (A2.8), складывается из поля E_{∞} в бесконечности и поля диполя с потенциалом [который легко получить, используя соотношение (A2.12)]:

$$-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_{\infty} a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (\text{A2.17})$$

б) Точечный диполь; отсутствует внешнее поле ($E_{\infty} = 0$) и поляризация внутри сферы ($P_c = 0$). В этом случае, согласно (A2.9) и (A2.2), B_2 представляет собой отклонение поля внутри сферы от чисто дипольного поля, т. е. B_2 есть реактивное поле R' , действующее на диполь μ . Следовательно, при учете (A2.13) получим

$$R' = \frac{2}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu}{a^3}, \quad (\text{A2.18})$$

если, в частности, $\epsilon_2 = 1$, то реактивное поле, обозначаемое через R , равно

$$R = g\mu, \quad \text{где } g = \frac{\epsilon_1 - 1}{2\epsilon_1 + 1} \frac{2}{a^3}. \quad (\text{A2.19})$$

Вне сферы поле диполя имеет потенциал

$$\Phi = -\frac{A_1 \cos \theta}{r^2} = \frac{3}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu \cos \theta}{r^2}. \quad (\text{A2.20})$$

в) Однородно поляризованная сфера; отсутствует внешнее поле ($E_{\infty} = 0$) и $\mu = 0$ (точечный диполь отсутствует). Рассмотрим сначала сферу в вакууме, при этом будем считать, что не только $\epsilon_1 = 1$, но и $\epsilon_2 = 1$. Тогда B_2 представляет собой собственное поле внутри сферы, которое при использовании (A2.13) и (A2.1) дается формулой

$$E_s = -\frac{4\pi}{3} P_c = -\frac{M}{a^3} \quad (\text{A2.21})$$

Теперь окружим эту сферу средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . Тогда увеличение поля внутри сферы, равное $B_2 - E_s$, будет представлять собой реактивное

поле R . Таким образом, используя (A2.13), получаем при $\epsilon_2 = 1$

$$R = -\frac{4\pi P_c}{2\epsilon_1 + 1} + \frac{4\pi}{3} P_c = \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{2\epsilon_1 + 1} \frac{4\pi}{3} P_c = \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{2\epsilon_1 + 1} \frac{M}{a^3}, \quad (\text{A2.22})$$

что формально согласуется с (A2.19).

Таким образом, если равномерно поляризованная сфера содержит точечный диполь μ , то его реактивное поле равно

$$R = \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon_1 - 1}{2\epsilon_1 + 1} (M + \mu) = g(M + \mu), \quad (\text{A2.23})$$

где M — дипольный момент, обусловленный равномерной поляризацией сферы, $M + \mu$ — полный дипольный момент сферы, а множитель g определен соотношением (A2.19).

Для областей вне сферы случай «б» также переходит в случай «в», если μ заменить на M . Это справедливо даже, если $\epsilon_2 \neq 1$. Таким образом, для поля вне сферы в случаях «б» и «в» получаются одинаковые результаты.

2. Дипольные моменты

Потенциал поля жесткого (неполяризуемого) диполя с моментом μ_e в бесконечной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 равен

$$\Phi = \frac{\mu_e \cos \theta}{\epsilon_1 r^2}. \quad (\text{A2.24})$$

Рассмотрим теперь модель молекулы, состоящую из жесткого диполя μ , находящегося в центре сферы с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 . (Такая модель, конечно, применима и к протяженному диполю с тем же моментом соответственно случаю «в»). Если эта молекула находится в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , то, согласно (A2.20) (и замечаниям в конце обсуждения случая «в»), потенциал вне сферы может быть представлен выражением (A2.24), если

$$\mu_e = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \mu. \quad (\text{A2.25})$$

Поэтому μ_e определяется как внешний момент молекулы в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 .

Нужно иметь в виду, что момент молекулы в вакууме μ_v отличается от μ . При этом μ_v определяется как внешний момент в среде, для которой $\epsilon_1 = 1$. Таким образом, «вакуумный» момент равен

$$\mu_v = \frac{3}{\epsilon_2 + 2} \mu. \quad (\text{A2.26})$$

Отсюда следует, что внешний момент μ_e в среде с ϵ_1 может быть выражен через μ_v . Из равенств (A2.25) и (A2.26) следует, что

$$\mu_e = \frac{\epsilon_2 + 2}{3} \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \mu_v. \quad (\text{A2.27})$$

В отличие от внешнего момента μ_e (который является моментом точечного диполя, создающего то же поле, что и молекула) внутренний момент μ_i есть действительный момент молекулы, включенной в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . В вакууме ($\epsilon_1 = 1$) внешний и внутренний моменты, конечно, равны. В другой среде внутренний момент отличается от вакуумного момента μ_v вследствие поляризации молекулы под действием реактивного поля. Следовательно, для μ_i получается соотношение (6.18), которое в свою очередь с помощью (A2.19) приводит к (6.20). Соотношение (6.20) может быть также выведено непосредственно путем использования свойств внешнего момента. Как мы видели выше, поле, создаваемое вне сферы, не зависит от того, создано ли оно точечным диполем или равномерно поляризованной сферой, если последняя имеет тот же момент. Поэтому молекула (представленная в виде сферы с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , в центре которой помещен диполь μ) должна иметь тот же момент, что и сфера с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , которая находится в среде с той же диэлектрической проницаемостью ϵ_1 и имеет точечный диполь с моментом μ_e в ее центре, так как в соответствии с определением μ_e в обоих случаях поле вне сферы одинаково. Таким образом, имеет место равенство

$$\mu_i = \mu_e + \int_{\text{сфера}} \mathbf{P} d\tau, \quad (\text{A2.28})$$

показывающее, что μ_i складывается из момента жесткого диполя μ_e и момента окружающей его сферы. Теперь, если μ_e направлен вдоль оси z , то из соображений симметрии интеграл должен быть вектором того же направления. Следовательно, используя соотношение

$$4\pi P_z = (\varepsilon_1 - 1) E_z = -(\varepsilon_1 - 1) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (\text{A2.29})$$

и

$$\frac{\cos \theta}{r^2} = \frac{z}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right),$$

находим с помощью (A2.24), что

$$\begin{aligned} \int P_z d\tau &= \frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} \frac{\mu_e}{\varepsilon_1} \int \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = \\ &= \frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi} \frac{\mu_e}{\varepsilon_1} \frac{1}{3} \int \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = -\frac{\varepsilon_1 - 1}{3\varepsilon_1} \mu_e, \end{aligned} \quad (\text{A2.30})$$

так как

$$\int \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = \int \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = \int \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau$$

и

$$\int \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = -4\pi.$$

Подставляя (A2.30) в (A2.28), получаем равенство

$$\mu_i = \mu_e \left(1 - \frac{\varepsilon_1 - 1}{3\varepsilon_1} \right) = \frac{2\varepsilon_1 + 1}{3\varepsilon_1} \mu_e, \quad (\text{A2.31})$$

которое совпадает с равенством (6.20).

Вышеприведенный расчет показывает также, что дипольный момент сферы, окружающей точечный диполь, не зависит от размера этой сферы. Следовательно, момент, содержащийся между двумя сферическими поверхностями внутри диэлектрика, равен нулю. Это справедливо даже в том случае, если две сферы не концентричны¹⁾.

¹⁾ Момент в любом направлении, например в направлении радиуса-вектора s , пропорционален интегралу $\int (\partial \Phi / \partial s) d\tau$, пространственному на пространство между двумя сферами с радиусами r_e и r_i . Этот интеграл может быть преобразован в разность

Таким образом, если мы рассматриваем большую сферу в бесконечном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , содержащую молекулу с внутренним моментом μ_i , то момент этой большой сферы также равен μ_i .

Это, однако, не имеет места, если большая сфера не включена в среду с той же диэлектрической проницаемостью, так как тогда поле вне молекулы отличается от поля точечного диполя. По аналогии с равенством (A2.26) в этом случае можно ожидать, что момент сферы равен

$$\mu_s = \frac{3}{\epsilon_1 + 2} \mu_e; \quad (\text{A2.32})$$

это действительно подтверждается расчетами, если радиус сферы велик по сравнению с радиусом молекулы.

Таким образом, мы ввели пять различных дипольных моментов μ , μ_v , μ_i , μ_e и μ_s . Во избежание путаницы мы дадим краткое резюме. Величина μ имеет смысл только при использовании специальной модели.

μ_v — момент молекулы в вакууме;

μ_i — момент молекулы в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , равный моменту сферы (содержащей молекулу) внутри бесконечной среды с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 ;

μ_e — момент жесткого точечного диполя, создающего в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 то же поле, что и молекула;

двух интегралов по поверхностям двух сфер, которые обозначаются как внешняя (e) и внутренняя (i) поверхности:

$$r_e^2 \int_e \Phi_e \cos \psi \, d\Omega - r_i^2 \int_i \Phi_i \cos \psi \, d\Omega.$$

Здесь $d\Omega$ — элемент телесного угла для каждой сферы, Φ_e и Φ_i — значения Φ на этих двух поверхностях; ψ — угол между s и нормалью к поверхностям, исходящей из центра. Как Φ_e , так и Φ_i могут быть разложены в ряд по сферическим функциям. Только первый член ряда, представляющий собой потенциал поля диполя, находящегося в центре сферы, дает вклад в интеграл. Эти первые члены рядов пропорциональны $\cos \psi / r_e^2$ и $\cos \psi / r_i^2$ соответственно. Поэтому интегрирование по обоим поверхностям дает одинаковый результат и разность соответствующих интегралов точно равна нулю.

μ_s — момент диэлектрической сферы в вакууме, содержащей молекулу.

Суммируя формулы для дипольных моментов, имеем

$$\begin{aligned}\mu_v &= \frac{3}{\varepsilon_2 + 2} \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + 1} \mu_1 = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\varepsilon_2 + 2)} \mu_e = \\ &= \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_2 + 2} \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3\varepsilon_1} \mu_s = \frac{3}{\varepsilon_2 + 2} \mu. \end{aligned} \quad (\text{A2.33})$$

3. Собственная энергия

Свободная энергия F диэлектрика, поляризованного полем, может рассматриваться как сумма трех членов: 1) свободная энергия F_0 поля и диэлектрика до внесения его в поле; 2) энергия взаимодействия между поляризованным диэлектриком и полем; 3) свободная энергия, требуемая для поляризации диэлектрика. Последняя будет называться собственной энергией F_s . Если диэлектрик поляризован однородно, то можно считать, что $F_s = \gamma M^2$, где M — момент диэлектрика. Энергия взаимодействия равна $-(ME_0)$, если E_0 — напряженность поля (предполагается однородным) до внесения диэлектрика в поле. Таким образом,

$$F - F_0 = -(ME_0) + \gamma M^2. \quad (\text{A2.34})$$

В состоянии равновесия F должна иметь минимум, причем $M = (M_x, M_y, M_z)$ рассматривается как параметр. Следовательно, из равенств

$$\frac{\partial F}{\partial M_x} = \frac{\partial F}{\partial M_y} = \frac{\partial F}{\partial M_z} = 0 \quad (\text{A2.35})$$

мы находим, что

$$2\gamma M = E_0, \text{ или } \gamma = \frac{E_0}{2M}. \quad (\text{A2.36})$$

Таким образом, наше предположение, что $F_s = \gamma M^2$, означает, что M параллельно E_0 . Значение γ зависит от формы диэлектрика. Так, сфера радиуса a , внесенная в однородное поле E_0 , имеет момент

$$M = a^3 E_0 \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}.$$

Следовательно, в этом случае

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_s - 1} \frac{1}{a^3}, \quad F_s = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_s - 1} \frac{M^2}{a^3}. \quad (\text{A2.37})$$

Пластинка объемом V с поверхностью, перпендикулярной полю \mathbf{E}_0 , с другой стороны, имеет момент $\mathbf{M} = V\mathbf{E}_0 \times (\epsilon_s - 1)/4\pi\epsilon_s$. В этом случае

$$\gamma = \frac{2\pi}{V} \frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1}, \quad F_s = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1} \frac{2\pi M^2}{V}. \quad (\text{A2.38})$$

В обоих случаях, конечно, F_s пропорциональна объему, если поляризация единицы объема (M/V) постоянна.

§ 3. ФОРМУЛА КЛАУЗИУСА—МОСОТТИ

В § 5 была выведена формула (5.13) для статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , которая точно выполняется для модели, использованной в этом параграфе. Эта формула обычно называется формулой Клаузиуса—Мосотти. Позже, в § 6 было найдено, что подобная формула приближенно справедлива для жидкостей с неполярными молекулами, но что это приближение требует пренебрежения короткодействующим взаимодействием. В § 8 было указано, что при пренебрежении короткодействующим взаимодействием общая теория, изложенная в § 7, приводит либо к формуле Клаузиуса—Мосотти, либо к формуле Онзагера, в зависимости от того, рассматриваются неполярные или полярные сферические молекулы. Доказательство этого заключения будет дано в конце настоящего раздела.

Обсуждению применимости формулы Клаузиуса—Мосотти была посвящена значительная часть литературы по диэлектрикам на протяжении многих лет. Делались противоположные заключения главным образом вследствие незнания области применимости этой формулы. В действительности следует различать между макроскопической и молекулярной формулами. В обоих этих случаях обычно применяются одинаковые математические обозначения, в результате чего и происходит путаница. Макроскопическая формула в точности справедлива; молекулярная же формула справедлива лишь при выполнении условий, указанных в § 15.

Для вывода макроскопической формулы рассмотрим шар из непрерывного изотропного диэлектрика, внесенный в постоянное электрическое поле \mathbf{f} . Согласно выражению (A2.16), поле внутри шара тогда дается равенством

$$\mathbf{E} = \frac{3}{\varepsilon_s + 2} \mathbf{f}, \quad (\text{A3.1})$$

если ε_s — диэлектрическая проницаемость. Пусть \mathbf{M}_E — есть дипольный момент, индуцированный в шаре. Тогда поляризуемость шара α_m (индекс m обозначает, что здесь имеется в виду «макроскопическая поляризуемость») определяется из соотношения

$$\mathbf{M}_E = \alpha_m \mathbf{f}. \quad (\text{A3.2})$$

С другой стороны, из (1.9) имеем

$$\mathbf{M}_E = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} V \mathbf{E} = \frac{\varepsilon_s - 1}{3} a_m^3 \mathbf{E}, \quad (\text{A3.3})$$

если V — объем шара радиуса a_m . Комбинируя соотношение (A3.3), (A3.2) и (A3.1), получаем формулу Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{\alpha_m}{a_m^3}. \quad (\text{A3.4})$$

Другой способ вывода этой формулы основан на рассмотрении сферической области в однородном диэлектрике. Если в диэлектрике имеется постоянное поле \mathbf{E} , то часть этого поля внутри сферической области, которая создается источниками, находящимися вне этой области (внутреннее поле), определяется выражением (5.9) и поэтому идентична нашему полю \mathbf{f} [см. (A3.1)]. Дальнейшие выкладки совпадают с приведенными выше.

Формула (A3.4) всегда справедлива, если сферическая область достаточно велика, так что вещество, содержащееся в ней, может рассматриваться с макроскопической точки зрения. Однако с молекулярной точки зрения формула (A3.4) не имеет смысла. Для того чтобы придать ей смысл с молекулярной точки зрения, нужно выразить поляризуемость α через другие величины, значения которых можно найти не из измерений статической диэлектрической проницаемости, а в экспериментах другого характера.

Формула (А3.4) находит основное применение в случае диэлектриков, в которых поляризация связана с упругим смещением зарядов (случай «1», § 4). В наиболее общем виде смещение диэлектрического вещества в сфере может быть выражено через нормальные колебания (см. Ван-Флек [83]). Из этого общего рассмотрения вытекает, что поляризуемость α является константой, не зависящей от температуры, если плотность вещества остается постоянной. Это рассмотрение весьма важно, так как оно показывает очень общим путем, что предположение о наличии упругого смещения приводит к диэлектрической проницаемости, не зависящей от температуры.

Рассмотрим теперь «молекулярную» (микроскопическую) формулу Клаузиуса — Мосотти. Для этого предположим, что макроскопическая поляризуемость α_m может быть выражена через молекулярную поляризуемость α , которая не зависит от температуры и плотности, следующим образом:

$$\alpha_m = N\alpha, \quad (\text{А3.5})$$

если N — число молекул внутри макроскопической сферы радиуса α_m . Далее, если

$$\frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} \frac{a_m^3}{N} \quad (\text{А3.6})$$

есть объем, приходящийся на одну молекулу, то, подставляя (А3.5) и (А3.6) в формулу (А3.4), получаем

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{\alpha}{a^3}. \quad (\text{А3.7})$$

Эта «молекулярная» формула имеет тот же вид, что и формула (А3.4), но смысл ее иной. В формуле (А3.7) поляризуемость α представляет собой свойство отдельной молекулы, не зависящее от макроскопических параметров. Величина $3/4\pi a^3$ равна числу N_0 молекул в единице объема, которое определяется через молекулярный вес W и плотность d ,

$$\frac{3}{4\pi a^3} = N_0 = \frac{d}{W} A, \quad (\text{А3.8})$$

где A — число Авогадро. Следовательно, отношение α/a^3 пропорционально плотности диэлектрика, которая может

изменяться при изменении внешнего давления. Такого заключения нельзя сделать из формулы (А3.4), в которой макроскопическая поляризуемость α_m может произвольным образом зависеть от плотности неопределенным образом.

Решающий шаг, ведущий от формулы (А3.4) к формуле (А3.7), содержится в гипотезе, выраженной в равенстве (А3.5). Следует ожидать, что эта гипотеза законна лишь при отсутствии короткодействующего взаимодействия между молекулами, поскольку такое взаимодействие должно было бы влиять на реакцию данной молекулы на действие поля. И действительно, в обоих случаях, для которых мы вывели формулу Клаузиуса — Мосотти (5.13) и (6.34), предполагалось, что короткодействующее взаимодействие отсутствует.

Выведем, наконец, формулу (А3.7) и формулу Онзагера, применяя общую теорию § 7 к модели, в которой короткодействующие силы полностью отсутствуют. Предположим также, что единичная ячейка является сферической и что средняя поляризация вне единичной ячейки эквивалентна поляризации изотропной непрерывной среды под действием момента \mathbf{m} единичной ячейки. В этом случае, как показано в § 7, средний момент \mathbf{m}^* сферы (выделенной в большом образце), содержащей единичную ячейку, равен моменту \mathbf{m} этой ячейки. Следовательно, сферическая область, введенная в рассмотрение в § 7, может считаться эквивалентной единичной ячейке, и соотношения (7.11) и (7.33) совпадают, если учесть равенство (7.34) при $N=1$. Таким образом, используя (А3.8), находим

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \frac{\bar{m}^2}{kT a^3}, \quad (\text{А3.9})$$

где \bar{m}^2 — средний квадрат спонтанного дипольного момента сферической ячейки, внедренной в среду с той же диэлектрической проницаемостью. Предполагая сначала, что единичная ячейка содержит жесткий диполь с моментом μ , получаем $\mathbf{m} = \mu$ и $\bar{m}^2 = \mu^2$. Таким образом, формула Онзагера вытекает из соотношения (А3.9). Рассмотрим, с другой стороны, сферическую поляризующуюся молекулу, которая не имеет постоянного электрического момента. Такая молекула может быть предста-

влена, как упруго связанный заряд e . Тогда, если \mathbf{r} есть смещение, то внутренняя энергия U_i должна быть квадратична по \mathbf{r} , т. е.

$$U_i = \frac{c}{2} r^2, \quad (\text{A3.10})$$

где c — молекулярная константа. Чтобы выразить эту константу через поляризуемость, предположим, что молекула внесена во внешнее поле \mathbf{f} . Тогда потенциальная энергия ее будет равна

$$\frac{c}{2} r^2 - e\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}. \quad (\text{A3.11})$$

Равновесное значение $\bar{\mathbf{r}}$ получается из условия минимума этого выражения. Следовательно,

$$e\bar{\mathbf{r}} = \frac{e^2}{c} \mathbf{f} \quad (\text{A3.12})$$

есть средний момент молекулы. Так как это выражение для среднего момента молекулы должно быть равно выражению $\alpha\mathbf{f}$, то

$$\alpha = \frac{e^2}{c} \quad (\text{A3.13})$$

и, следовательно, с учетом (A3.10) будем иметь

$$U_i = \frac{e^2}{2\alpha} r^2. \quad (\text{A3.14})$$

Чтобы найти \bar{m}^2 , положим, что энергия $U = U_i + U_e$. Тогда, согласно (7.12), используя $\mathbf{m} = e\mathbf{r}$, получаем

$$\bar{m}^2 = e^2 \frac{\int_0^\infty r^2 e^{-U/kT} r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-U/kT} r^2 dr}. \quad (\text{A3.15})$$

Теперь внешняя энергия U_e равна $-\frac{1}{2} \mathbf{m}\mathbf{R}$, где \mathbf{R} — реактивное поле, как может быть показано на основании доводов, приводящих к равенству (7.18). Поэтому, используя соотношение (5.10) и тот факт, что $(4\pi/3) a^3 = V$, получаем

$$U_e = -\frac{m^2}{a^3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} = -\frac{e^2}{a^3} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} r^2. \quad (\text{A3.16})$$

Вводя $U = U_i + U_e$ в соотношение (A3.15) и интегрируя, находим

$$\overline{m^2} = \frac{3}{2} \frac{kT2a^3(2\varepsilon_s + 1)a}{a^3(2\varepsilon_s + 1) - 2(\varepsilon_s - 1)a}. \quad (\text{A3.17})$$

Подстановка этого выражения в (A3.9) сразу приводит к формуле (A3.7).

Следует подчеркнуть, что для приведенного здесь вывода существенное значение имеет учет внешней энергии U_e , включающей взаимодействие с реактивным полем.

Интересно сравнить этот случай со случаем неполяризуемой молекулы с дипольным моментом μ (случай Онзагера), для которого взаимодействие с реактивным полем не имеет места. В этом последнем случае единственной переменной является направление μ , но величина момента μ постоянна. Таким образом, поскольку в этом случае $\mathbf{m} = \mu$, то $m^2 = \mu^2 = \text{const}$, так что U_e , согласно (A3.16), является также постоянной величиной. Следовательно, члены в (A3.15), содержащие U_e , могут быть вынесены за знаки интегралов и поэтому сокращаются.

§ 4. ФОРМА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ¹⁾

Рассмотрим совокупность линейных гармонических осцилляторов, каждый из которых имеет массу M , заряд e и собственную частоту $\omega_0/2\pi$. Их число N в единице объема будем считать настолько малым, что взаимодействие между осцилляторами можно пренебречь. Тогда в случае внешнего поля E , которое может зависеть от времени, имеем

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x + \frac{e}{M} E \cos \theta, \quad (\text{A4.1})$$

если x — смещение заряда e , θ — угол между E и направлением оси x ; точки над символом обозначают дифференцирование по времени t . Предположим, что осцилляторы совершают частые столкновения со средой, которая находится в тепловом равновесии, вследствие чего осцилля-

¹⁾ См. [22, 23].

торы также стремятся прийти в равновесие. Введем для описания их поведения функцию распределения $f(x, \dot{x})$, так что $f(x, \dot{x}) dx d\dot{x}$ представляет собой число осцилляторов в единице объема, имеющих смещения в интервале от x до $x + dx$ и скорость в пределах от \dot{x} до $\dot{x} + d\dot{x}$. Следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, \dot{x}) dx d\dot{x} = N. \quad (\text{A4.2})$$

Поляризация P в направлении поля может быть выражена с помощью функции распределения следующим образом:

$$P = e \cos \theta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x f(x, \dot{x}) dx d\dot{x}. \quad (\text{A4.3})$$

Рассмотрим сначала статический случай, для которого поле не зависит от времени ($E = E_0$). Если U — энергия осциллятора, т. е.

$$U = U_0 - eEx \cos \theta, \quad (\text{A4.4})$$

$$U_0 = \frac{1}{2} M \omega_0^2 x^2 + \frac{1}{2} M \dot{x}^2, \quad (\text{A4.5})$$

то в состоянии равновесия, согласно теореме Больцмана, имеем

$$f(x, \dot{x}) = C e^{-U(x, \dot{x})/kT}, \quad (\text{A4.6})$$

где величина C не зависит от x и \dot{x} и может быть определена из условия (A4.2). Используя теперь (A4.4) и тот факт, что $E = E_0$, получаем

$$e^{-U(x, \dot{x})/kT} = e^{-U_0/kT} \left\{ 1 - \frac{eEx \cos \theta}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{eEx \cos \theta}{kT} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (\text{A4.7})$$

Следовательно, учитывая (A4.5), можем написать

$$f = f_0 - \frac{eE \cos \theta}{M \omega_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} + \dots, \quad (\text{A4.8})$$

где под многоточием следует подразумевать члены, пропорциональные более высоким степеням E_0 . При вычислении поляризации P мы будем учитывать только линейные по E члены. Поэтому нет необходимости рассматривать члены более высоких порядков. Строго говоря, мы должны были бы доказать, что эти разложения P по степеням E_0 сходятся. Однако мы опустим это доказательство. В разложении (A4.8)

$$f_0 = C e^{-U_0/kT} \quad (\text{A4.9})$$

представляет собой равновесное распределение в отсутствие поля; множитель C тот же, что и в (A4.6), если при вычислении интеграла в (A4.2) для последнего случая учитываются лишь члены, линейно зависящие или не зависящие от E_0 .

Подставляя теперь (A4.8) в (A4.3), мы находим для поляризации P_0 в постоянном поле

$$P_0 = e \cos \theta \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int x f_0 dx d\dot{x} - \frac{eE \cos \theta}{M\omega_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int x \frac{\partial f_0}{\partial x} dx d\dot{x} \right). \quad (\text{A4.10})$$

Здесь первый член обращается в нуль, так как f_0 является четной функцией x . Беря второй интеграл по частям, мы находим при учете условия (A4.2), что

$$P_0 = \frac{e^2 E \cos^2 \theta N}{M\omega_0^2}. \quad (\text{A4.11})$$

Усреднение по всем направлениям приводит, конечно, к замене $\cos^2 \theta$ на $1/3$. Следовательно, вклад $\Delta \epsilon$ в статическую диэлектрическую проницаемость равен

$$\Delta \epsilon = \frac{P_0}{E} = \frac{e^2 N}{3M\omega_0^2}. \quad (\text{A4.12})$$

Обратимся теперь к рассмотрению случая периодического поля E , описываемого выражением

$$E = E_0 e^{-i\omega t}. \quad (\text{A4.13})$$

Снова введем функцию распределения f , удовлетворяющую условию (A4.2), но зависящую теперь от времени t . Рассчитаем f , рассматривая скорость ее изменения $\partial f / \partial t$

при данных значениях x и \dot{x} . Эта скорость изменения складывается из двух членов, один из которых обусловлен столкновениями осцилляторов с окружающей средой, а второй — движением осцилляторов. Обозначая скорость изменения, обусловленную столкновениями, через $(\partial f / \partial t)_{\text{ст.}}$, сделаем простейшее из возможных предположений, положив

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} = -\frac{1}{\tau} (f - f_{\text{равн.}}). \quad (\text{A4.14})$$

Здесь время релаксации τ считается не зависящим от x и \dot{x} . Это значит, что равновесие ($f_{\text{равн.}}$) устанавливается по экспоненциальному закону.

Будем считать, что для полей, зависящих от времени, равенство (A4.14) остается справедливым, если $f_{\text{равн.}}$ есть равновесное распределение, соответствующее полю в рассматриваемый момент времени. Тогда, используя разложение (A4.8) и равенство (A4.13), получаем

$$f_{\text{равн.}} = f_0 - \frac{eE_0 e^{-i\omega t} \cos \theta}{M\omega_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (\text{A4.15})$$

Положим теперь, что для функции распределения f в этом случае можно написать

$$f(x, \dot{x}, t) = f_0(x, \dot{x}) + g(x, \dot{x}) E_0 \cos \theta e^{-i\omega t}, \quad (\text{A4.16})$$

где $g(x, \dot{x})$ — функция x и \dot{x} , не зависящая от времени. Чтобы функция распределения f удовлетворяла условию (A4.2), должно выполняться соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int g(x, \dot{x}) dx d\dot{x} = 0. \quad (\text{A4.17})$$

Подставляя (A4.16) и (A4.15) в (A4.14), получаем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} = -\frac{1}{\tau} \left(g + \frac{e}{M\omega_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x}\right) E_0 e^{-i\omega t} \cos \theta. \quad (\text{A4.18})$$

Рассмотрим теперь вклад в $(\partial f / \partial t)$, обусловленный движением осцилляторов. Обозначим его через $(\partial f / \partial t)_{\text{дв.}}$, так что

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{дв.}}. \quad (\text{A4.19})$$

Чтобы найти выражение для $(\partial f / \partial t)_{\text{дв.}}$, заметим, что все осцилляторы, координаты x и скорости \dot{x} которых находятся в момент времени t соответственно в интервалах от x до $x + \Delta x$ и от \dot{x} до $\dot{x} + \Delta \dot{x}$ (или, короче, в интервале $\Delta x \Delta \dot{x}$) [число таких осцилляторов равно $f(x, \dot{x}, t) \Delta x \Delta \dot{x}$], были в момент времени $t - \delta t$ в интервале того же размера¹⁾ $\Delta x \Delta \dot{x}$, но с координатами $x - \dot{x} \delta t$ и скоростями $\dot{x} - \ddot{x} \delta t$, при условии, что число их не меняется при столкновениях. Все $f(x, \dot{x}, t - \delta t) \Delta x \Delta \dot{x}$ осцилляторов, содержавшихся в этом интервале в момент времени $t - \delta t$, тем временем перешли в другой интервал. Таким образом,

$$\frac{1}{\delta t} [f(x - \dot{x} \delta t, \dot{x} - \ddot{x} \delta t, t - \delta t) - f(x, \dot{x}, t - \delta t)]$$

есть скорость изменения f , обязанная движению осцилляторов. Следовательно, при $\delta t \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{дв.}} = - \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} - \frac{\partial f}{\partial \dot{x}} \ddot{x}, \quad (\text{A4.20})$$

или, используя уравнение (A4.1), имеем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{дв.}} = - \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} + \omega_0^2 \frac{\partial f}{\partial \dot{x}} x - \frac{e E_0 \cos \theta e^{-i\omega t}}{M} \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (\text{A4.21})$$

Теперь из (A4.9) и (A4.5) следует, что

$$- \frac{\partial \dot{f}_0}{\partial x} \dot{x} + \omega_0^2 \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}} x = 0. \quad (\text{A4.22})$$

Таким образом, подставляя (A4.16) и (A4.21), получаем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{дв.}} = \left(- \frac{\partial g}{\partial x} \dot{x} + \omega_0^2 \frac{\partial g}{\partial \dot{x}} x - \frac{e}{M} \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) E_0 e^{-i\omega t} \cos \theta. \quad (\text{A4.23})$$

Из равенства (4.16) вытекает также, что

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - t \omega g E_0 e^{-i\omega t} \cos \theta. \quad (\text{A4.24})$$

Подставляя теперь (A4.24), (A4.23) и (A4.18) в (A4.19), находим, что g удовлетворяет следующему дифференциаль-

¹⁾ Это может быть доказано с помощью уравнения (A4.1).

ному уравнению:

$$\left(-i\omega + \frac{1}{\tau}\right)g = -\frac{\partial g}{\partial x} \dot{x} + \omega_0^2 \frac{\partial g}{\partial \dot{x}} x - \frac{e}{M} \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}} - \frac{e}{M\omega_0^2\tau} \frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (\text{A4.25})$$

Решение этого уравнения можно искать в виде

$$g = a \frac{\partial f_0}{\partial x} + b \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}}, \quad (\text{A4.26})$$

где a и b — постоянные.

Решение в таком виде не является наиболее общим решением уравнения (A4.25), но Хаби [34] показал, что оно является единственным, которое удовлетворяет всем требованиям.

Поляризация P , согласно соотношениям (A4.3), (A4.16) и (A4.26), таким образом, равна

$$\begin{aligned} P &= e \cos^2 \theta E_0 e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} \int x \left(a \frac{\partial f_0}{\partial x} + b \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}} \right) dx d\dot{x} = \\ &= -e \cos^2 \theta E_0 e^{-i\omega t} a. \end{aligned} \quad (\text{A4.27})$$

Чтобы найти постоянную a , подставим (A4.26) в уравнение (A4.25). Используя равенства

$$\left(-\dot{x} \frac{\partial}{\partial x} + \omega_0^2 x \frac{\partial}{\partial \dot{x}}\right) \frac{\partial f_0}{\partial x} = -\omega_0^2 \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}} \quad (\text{A4.28})$$

и

$$\left(-\dot{x} \frac{\partial}{\partial x} + \omega_0^2 x \frac{\partial}{\partial \dot{x}}\right) \frac{\partial f_0}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial f_0}{\partial x}, \quad (\text{A4.29})$$

получаем

$$\left(-i\omega + \frac{1}{\tau}\right)a = b - \frac{e}{M\omega_0^2\tau}, \quad (\text{A4.30})$$

$$\left(-i\omega + \frac{1}{\tau}\right)b = -\omega_0^2 a - \frac{e}{M}. \quad (\text{A4.31})$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} a &= -\frac{e}{M\omega_0^2} \frac{\omega_0^2\tau^2 + 1 - i\omega\tau}{\omega_0^2\tau^2 + (1 - i\omega\tau)^2} = \\ &= -\frac{e}{M\omega_0^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1 - i\omega_0\tau}{1 - i(\omega + \omega_0)\tau} + \frac{1 + i\omega_0\tau}{1 - i(\omega - \omega_0)\tau} \right). \end{aligned} \quad (\text{A4.32})$$

Вместе с равенствами (A4.27) и (A4.12) это приводит к соотношению (13.9).

§ 1. СТАТИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Метод, развитый в § 7 для вычисления статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , приводящий к соотношениям (7.20), (7.21) и (7.33), является совершенно общим. Он состоит в макроскопическом рассмотрении большой сферы объема V , которая считается включенной в непрерывную среду с той же диэлектрической проницаемостью. Этот метод может быть обобщен на случай окружающей среды с произвольной статической диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . При этом следует выделять два частных случая: $\epsilon_1 = 1$ и $\epsilon_1 = \epsilon_s$, соответствующих сфере в вакууме и сфере, заключенной в среду с той же диэлектрической проницаемостью соответственно. Взаимодействие этой сферы с ее окружением может быть вычислено в рамках электростатики, если данной конфигурации частиц шара известен его дипольный момент M и статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_1 окружающей среды. Очевидно, что если шар достаточно велик, то микроскопического рассмотрения можно избежать. Макроскопическое соотношение (7.14) может служить отправной точкой для вычисления среднего квадрата флуктуации \overline{M}^2 . Вычисление интегралов в (7.14) требует знания части свободной энергии $F(M)$ системы, которая зависит от момента M шара. Эта свободная энергия совпадает с соответствующей электростатической энергией [см. (3.13)] и, согласно (7.16) и (7.18), может быть записана как сумма внутренней и внешней частей:

$$F(M) = F_i(M) + F_e(M), \quad (\text{B1.1})$$

где $F_i(M)$ определяется формулой (7.16), а внешняя часть

$$F_e(M) = -\frac{1}{2} MR, \quad R = gM. \quad (\text{B1.2})$$

Множитель g , согласно приложению А [формула (A2.19)], равен

$$g = \frac{4\pi}{3V} \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{2\epsilon_1 + 1}, \quad (\text{B1.3})$$

так что, используя (B1.1) – (B1.3) и формулу (7.16), имеем

$$F(M) = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{V} \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_s}{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_1 + 1)} M^2. \quad (\text{B1.4})$$

Иногда вычисление реактивного поля с использованием статической диэлектрической проницаемости встречает возражения; при этом говорят, что, поскольку момент \mathbf{M} испытывает флуктуации со временем, то для вычисления \mathbf{R} нужно пользоваться соответствующей динамической диэлектрической проницаемостью. Это неверно. Общая формула, следующая за (7.12), из которой вытекает формула (7.14), содержит только свободную энергию $\bar{F}(M)$, являющуюся статической величиной. Вывод этой формулы приводится в книге Толмена [78]. Причина отсутствия динамических элементов вытекает из применения множителя $\exp(-H/kT)$ в статистической механике, где H — полная энергия системы, равная сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$H = H_{\text{кин.}}(\dot{\mathbf{X}}) + H_{\text{пот.}}(\mathbf{X}). \quad (\text{B1.5})$$

Здесь через \mathbf{X} обозначены все координаты, а через $\dot{\mathbf{X}}$ — соответствующие скорости. При вычислении среднего значения функции пространственных координат $f(\mathbf{X})$ члены, зависящие от $\dot{\mathbf{X}}$, исключаются

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{\int f(\mathbf{X}) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{X} d\dot{\mathbf{X}}}{\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\mathbf{X} d\dot{\mathbf{X}}} = \\ &= \frac{\int f(\mathbf{X}) \exp\left(-\frac{H_{\text{пот.}}}{kT}\right) d\mathbf{X}}{\int \exp\left(-\frac{H_{\text{пот.}}}{kT}\right) d\mathbf{X}}. \end{aligned} \quad (\text{B1.6})$$

Это значит, что динамические характеристики не входят в \bar{f} . Указанное обстоятельство является убедительным

соображением в общем плане. В § 2 настоящего приложения для иллюстрации будет приведен очень простой пример.

Чтобы завершить вычисление \overline{M}^2 , подставим (Б1.4) в формулу (7.14). После интегрирования (с учетом примечания на стр. 63) получим

$$\overline{M}^2 = kT \frac{3V}{4\pi} (\epsilon_s - 1) \frac{2\epsilon_1 + 1}{2\epsilon_1 + \epsilon_s} \quad (\text{Б1.7})$$

При $\epsilon_1 = \epsilon_s$ и $\epsilon_1 = 1$ это равенство становится тождественным равенствам (7.20) и (7.21) соответственно.

Хотя равенство (Б1.7) выведено для сферы, содержащей очень много частиц, следует отметить, что в случае отдельного жесткого диполя ($\mathbf{M} = \mu$), помещенного в среду из таких же диполей ($\epsilon_1 = \epsilon_s$), равенство (Б1.7) становится тождественным формуле Онзагера для жестких диполей [соотношение (6.36), при $n = 1$ и $N_0 = 1/V$]. Это не случайно, так как вывод Онзагера предполагает отсутствие короткодействующего взаимодействия. Это означает, что: 1) любые два диполя взаимодействуют так, как если бы они были точечные, и 2) они расположены так, что вещество может считаться изотропным. В этом случае взаимодействие данного диполя со всеми остальными будет таким же, как и взаимодействие этого диполя с непрерывной средой. Электрическое поле, создаваемое такой средой в месте нахождения данного диполя, можно рассматривать как суперпозицию дипольных вкладов малых элементов объема. Желательно было бы уточнить это рассмотрение путем учета квадрупольных вкладов и вкладов моментов более высокого порядка, обусловленных неполной изотропностью среды. Однако подобная попытка учета взаимодействий, более короткодействующих, чем дипольное, была бы непоследовательной. Последовательное рассмотрение должно было бы включать и другие типы короткодействующих сил.

Выделение высокочастотной поляризации

Среднее значение флуктуации \overline{M}^2 , которое дается формулой (Б1.7), может быть в принципе использовано для определения средних вкладов в поляризацию при разных частотах. Для этого нужно вычислить зависящую

от частоты комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$. Во многих веществах поведение $\epsilon(\omega)$ указывает на хорошо разделенные вклады различных степеней свободы в поляризацию. В этих случаях диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ при определенной высокой частоте достигает значения ϵ_∞ и остается почти постоянной вплоть до частот, при которых начинается поглощение в инфракрасной области. При еще более высоких частотах диэлектрическая проницаемость падает до постоянного значения n^2 , которое остается почти постоянным вплоть до начала поглощения в оптическом диапазоне. Когда имеет место такое четкое разделение, то легко разделить и вклады в флуктуации \overline{M}^2 на вполне определенные группы. Очень простым является случай ионных кристаллов, динамические свойства которых приводят к нормальным колебаниям в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра (см. § 18). Энергия и свободная энергия являются тогда суммами вкладов различных нормальных колебаний, и разделение вкладов в \overline{M}^2 производится тривиально. Ниже¹⁾ будет проведено выделение высокочастотных вкладов для дипольных веществ. Это разделение основывается, конечно, только на макроскопическом рассмотрении с применением двух диэлектрических проницаемостей ϵ_s и ϵ_∞ .

Рассмотрим сначала простой случай шара в вакууме. Здесь можно считать, что заданный макроскопический момент M состоит из частей M_l и M_h , соответствующих низким и высоким частотам,

$$M = M_l + M_h. \quad (\text{B1.8})$$

В частном случае дипольных веществ M_h в принципе создается упругим смещением ионов или электронов, а M_l обусловлен ориентацией диполей, включая и всю поляризацию смещения, которую они индуцируют. Равенство (B1.8) не дает полного определения M_l и M_h ; оно определяет, например, только M_l , если M_h найдено другим способом; непосредственно измеримой величиной является, конечно, M .

¹⁾ Н. Fröhlich, *Physica*, **22**, 898 (1956); В. К. P. Scaife, *Proc. Phys. Soc.*, **70B**, 314 (1957).

Определение M_h должно включать высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ и наилучшим образом может быть выполнено с помощью свободной энергии.

Предположим сначала, что преимущественная ориентация диполей полностью отсутствует в той области частот, в которой $\epsilon = \epsilon_\infty$. Представим себе, далее, что подобная ориентация диполей каким-то способом предотвращена, тогда как упругое смещение зарядов может иметь место. Тогда наше вещество должно иметь статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ , и так как $F_e = 0$ (учитывая, что $\epsilon_1 = 1$), то свободная энергия, обозначенная через $F_{ih}(M_h)$, дается формулой (7.16) (если ϵ_s заменить на ϵ_∞)

$$F_{ih}(M_h) = \frac{1}{2} \frac{M_h^2}{\beta(1)}, \quad \beta(1) = \frac{3V \epsilon_\infty - 1}{4\pi \epsilon_\infty + 2}. \quad (\text{B1.9})$$

Допустим теперь, что при данном M_h диполи ориентируются так, что полный момент становится равным M без изменения M_h . При этом следует помнить, что M_l по определению включает любой момент смещения, индуцированный ориентацией диполей. Покажем, что это определение эквивалентно предположению о том, что полная свободная энергия (равная внутренней энергии, так как сфера находится в вакууме, $\epsilon_1 = 1$), обозначенная $F_{i, lh}(M_l, M_h)$, является суммой вида

$$F_{i, lh}(M_l, M_h) = F_{il}(M_l) + F_{ih}(M_h), \quad (\text{B1.10})$$

где F_{ih} определяется выражением (B1.9) и

$$F_{il}(M_l) = \frac{1}{2} \frac{M_l^2}{\gamma(1)}, \quad \gamma(1) = \frac{3V}{4\pi} \left(\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right). \quad (\text{B1.11})$$

Для доказательства этого используем то обстоятельство, что формула (7.16) для $F_i(M)$ получается путем соответствующего усреднения $F_{i, lh}$ по всем разностям $D = M_l - M_h$, но при условии постоянства $M = M_l + M_h$, т. е.

$$e^{-F_i/kT} = \text{const.} \int e^{-F_{i, lh}/kT} dD. \quad (\text{B1.12})$$

Здесь константа перед интегралом несущественна для данной задачи, поскольку она не зависит от M . Легко

видеть, что

$$M_l = \frac{1}{2} (D + M), \quad M_h = \frac{1}{2} (M - D), \quad (\text{Б1.13})$$

т. е.

$$\begin{aligned} F_{i, lh} &= \frac{1}{2} \left(\frac{M_h^2}{\beta(1)} + \frac{M_l^2}{\gamma(1)} \right) = \\ &= \frac{1}{8} \left\{ \left[\frac{1}{\beta(1)} + \frac{1}{\gamma(1)} \right] (D^2 + M^2) + 2 \left[\frac{1}{\gamma(1)} - \frac{1}{\beta(1)} \right] DM \right\}. \end{aligned} \quad (\text{Б1.14})$$

Тогда интегрирование в соотношении (Б1.12) и сравнение членов, содержащих M^2 , дает

$$F_i = \frac{1}{2} \frac{M^2}{\beta(1) + \gamma(1)}. \quad (\text{Б1.15})$$

Сравнивая это выражение с (7.16), приходим к соотношению

$$\beta(1) + \gamma(1) = \frac{3V \varepsilon_s - 1}{4\pi \varepsilon_s + 2}, \quad (\text{Б1.16})$$

которое согласуется с нашими определениями (Б1.9) и (Б1.11) $\beta(1)$ и $\gamma(1)$, что и требовалось доказать.

Важным следствием разбиения $F_{i, lh}$ на два члена, которые пропорциональны M_l^2 и M_h^2 соответственно, является равенство $\overline{M_l M_h} = 0$, которое приводит к соотношению

$$\overline{M^2} = \overline{M_h^2} + \overline{M_l^2} \quad (\text{Б1.17})$$

в дополнение к (Б1.8).

В качестве следующего шага рассмотрим шар, включенный в среду с диэлектрической проницаемостью ε_1 . Снова разложим M так, чтобы, помимо равенства (Б1.8), было справедливо также соотношение (Б1.17), т. е. чтобы свободная энергия F_{lh} могла бы быть записана в виде

$$F_{lh} = F_l + F_h, \quad (\text{Б1.18})$$

где

$$F_h = \frac{1}{2} \frac{M_h^2}{\beta(\varepsilon_1)}, \quad F_l = \frac{1}{2} \frac{M_l^2}{\gamma(\varepsilon_1)}. \quad (\text{Б1.19})$$

Если $\epsilon_1 \neq 1$, то свободная энергия F_{lh} является суммой внешней и внутренней частей свободной энергии $F_{e, lh} + F_{i, lh}$ [см. (B1.1)]. При этом $F_{e, lh}$ точно определяется выражениями (B1.2) и (B1.3) и таким образом пропорциональна величине $M^2 = (M_l + M_h)^2$, содержащей член, пропорциональный $M_l M_h$. Для придания величине F_{lh} требуемой формы (B1.18) и (B1.19) было бы ошибочным пользоваться теми же определениями M_l и M_h , как и в случае $\epsilon_1 = 1$. Дело в том, что внутренние свободные энергии определялись бы тогда соотношениями (B1.9) и (B1.11) и результирующая свободная энергия F_{lh} содержала бы член, пропорциональный $M_l M_h$. Это значит, что определения M_h , с которых мы начали, должны зависеть от ϵ_1 ; равенство (B1.8) должно быть заменено равенством

$$M = M_h(\epsilon_1) + M_l(\epsilon_1), \quad (\text{B1.20})$$

показывающим, что для данного M как M_h , так и M_l зависят от ϵ_1 . Этого следовало ожидать, если учесть, что M_l включает поляризацию смещения, которую он индуцирует. Поэтому для нахождения $M_l(\epsilon_1)$ мы должны добавить к $M_l(1)$ поляризацию смещения, индуцированную реактивным полем. Согласно (B1.2) и (B1.3), последняя равна $gM_l(\epsilon_1)$, и из электростатики следует, что такое поле создает в сфере момент $\beta(1)gM_l(\epsilon_1)$ [см. (B1.9)]. Следовательно,

$$M_l(\epsilon_1) - \beta(1)gM_l(\epsilon_1) = M_l(1),$$

$$M_l(\epsilon_1) = \frac{M_l(1)}{1 - \beta(1)g}. \quad (\text{B1.21})$$

Теперь для данного полного M соотношение (B1.20) справедливо при любых ϵ_1 , включая $\epsilon_1 = 1$. Следовательно, должно выполняться соотношение

$$M_h(\epsilon_1) = M_h(1) - \frac{\beta(1)g}{1 - \beta(1)g} M_l(1). \quad (\text{B1.22})$$

Используем теперь тот факт, что свободная энергия есть сумма $F_{i, lh}$ (значение F при $\epsilon_1 = 1$) и $F_{e, lh}$, которая определяется равенством (B1.2), т. е. равна $-\frac{1}{2}gM^2$;

или, учитывая (Б1.10) и (Б1.11), получаем

$$F_{lh} [M_l(\varepsilon_1), M_h(\varepsilon_1)] = \frac{1}{2} \left[\frac{M_l^2(1)}{\gamma(1)} + \frac{M_h^2(1)}{\beta(1)} - gM^2 \right]. \quad (\text{Б1.23})$$

Заменяя здесь $M_l(1)$ и $M_h(1)$ на $M_l(\varepsilon_1)$ и $M_h(\varepsilon_1)$ согласно соотношениям (Б1.21) и (Б1.22) и учитывая (Б1.20), находим, что F_{lh} представляется в виде суммы двух квадратов, как и требуется в соответствии с соотношениями (Б1.18) и (Б1.19) при

$$\beta(\varepsilon_1) = \frac{V}{4\pi} (\varepsilon_\infty - 1) \frac{2\varepsilon_1 + 1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty} \quad (\text{Б1.24})$$

и

$$\gamma(\varepsilon_1) = \frac{V}{4\pi} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(2\varepsilon_1 + 1)^2}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1 + \varepsilon_s)}. \quad (\text{Б1.25})$$

[Здесь использованы соотношения (Б1.9), (Б1.11) и (Б1.3).] Следовательно, как и в формуле (7.14), имеем

$$\overline{M_l^2(\varepsilon_1)} = \frac{\int_0^\infty dM_l \int_0^\infty dM_h M_l^2 e^{-F_{lh}/kT} M_l^2 M_h^2}{\int_0^\infty dM_l \int_0^\infty dM_h e^{-F_{lh}/kT} M_l^2 M_h^2} \quad (\text{Б1.26})$$

и аналогично для $\overline{M_h^2(\varepsilon_1)}$, что дает

$$\overline{M_h^2(\varepsilon_1)} = 3kT\beta(\varepsilon_1) \quad \text{и} \quad \overline{M_l^2(\varepsilon_1)} = 3kT\gamma(\varepsilon_1). \quad (\text{Б1.27})$$

Используя выражение (Б1.25) для $\gamma(\varepsilon_1)$, находим, что второе из этих равенств приводит к следующему более явному выражению:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi}{3VkT} \frac{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1 + \varepsilon_s)}{(2\varepsilon_1 + 1)^2} \overline{M_l^2(\varepsilon_1)}. \quad (\text{Б1.28})$$

Если сфера включена в среду с той же диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_1 = \varepsilon_s$), то из формулы (Б1.28) следует, что

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi}{3VkT} \frac{(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)3\varepsilon_s}{(2\varepsilon_s + 1)^2} \overline{M_l^2(\varepsilon_s)}. \quad (\text{Б1.29})$$

В частном случае $\varepsilon_\infty = 1$ эта формула переходит в формулу (7.20). Если сфера находится в вакууме ($\varepsilon_1 = 1$), то форму-

ла (Б1.28) принимает вид

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi}{3VkT} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \frac{\varepsilon_s + 2}{3} \overline{M_l^2(1)}. \quad (\text{Б1.30})$$

Приведенная выше формула (Б1.28) или ее частные случаи (Б1.29) и (Б1.30) могут быть использованы в качестве отправной точки для вычисления диэлектрической проницаемости ε_s , если ε_∞ предполагается известной (например, из эксперимента). Если мы намерены вычислять и ε_∞ , то следует использовать выражение (Б1.24) для $\beta(\varepsilon_1)$ и первое равенство (Б1.27). Формулы (Б1.28) — (Б1.30) были выведены в предположении, что M_l представляет собой дипольный вклад в полный момент. Однако использование этих формул возможно далеко не всегда. Действительно, они справедливы лишь тогда, когда (сравнительно) низкочастотная часть может быть четко отделена от высокочастотной диэлектрической проницаемости, т. е. если ε_∞ может быть определена точно и надежно.

В каждом частном случае следует применять формулу (Б1.29) или формулу (Б1.30), в зависимости от того, какую величину, $\overline{M_l^2(\varepsilon_s)}$ или $\overline{M_l^2(1)}$, легче вычислить. Например, в случае ионных кристаллов M_l представляет собой инфракрасный вклад (см. § 18), создаваемый смещениями ионов, включая смещение электронов, которое индуцируется смещением ионов. Тогда ε_∞ обусловлена оптическими вкладами в поляризацию, т. е. $\sqrt{\varepsilon_\infty}$ равен показателю преломления n .

В этом случае более удобно использовать формулу (Б1.30), в которой $\overline{M_l^2(1)}$ представляет собой флуктуацию «инфракрасного» дипольного момента шара в вакууме, которая сразу получается из соответствующих координат нормальных колебаний. Используя соотношение $M_l = P_{\text{инф}} V$, получаем равенство [см. (18.29)]

$$M_l(1) = e^* N Q, \quad (\text{Б1.31})$$

которое может рассматриваться как определение эффективного заряда e^* , введенного в § 18, и которое показывает, что момент обусловлен смещением Q/N частиц с зарядом e^* . Потенциальная энергия, связанная с этим

моментом, равна [см. (18.27)]

$$\frac{1}{2} N M_{\text{прив.}} \omega_s^2 Q^2 = \frac{1}{2} \frac{M_{\text{прив.}} \omega_s^2 M_l^2(1)}{e^{*2} N}, \quad (\text{Б1.32})$$

где $M_{\text{прив.}}$ — приведенная масса и ω_s — частота, как показано в § 18. Согласно статистической механике, термодинамическое среднее этой энергии равно $\frac{3}{2} kT$ (по $\frac{1}{2} kT$ на одну степень свободы). Следовательно,

$$\overline{M_l^2(1)} = \frac{3kT N e^{*2}}{M_{\text{прив.}} \omega_s^2}. \quad (\text{Б1.33})$$

Подставляя это выражение в формулу (Б1.30) и используя соотношения $\varepsilon_\infty = n^2$ и $N = N_0 V$, получаем сразу формулу Сигети (18.30), которая может быть также записана в виде

$$\frac{\varepsilon_s - n^2}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{3} \frac{(e^* N_0)^2}{N_0 M_{\text{прив.}} \omega_s^2}. \quad (\text{Б1.34})$$

Мы видим, что эта формула в данном виде не содержит микроскопических величин, а величины $e^* N_0$ и $M_{\text{прив.}} N_0$ представляют собой соответственно эффективный заряд и приведенную массу, приходящиеся на единицу объема. В этом случае удобно использовать шар в вакууме [согласно формуле (Б1.30)] и его макроскопические динамические свойства при отсутствии взаимодействия с окружением.

Случай дипольных веществ отличается от рассмотренного. Здесь мы определим ε_s через характеристики индивидуальных дипольных молекул. В этом случае для автоматического исключения всех короткодействующих сил как внутри, так и вне сферы более удобно применять формулу (Б1.29), чем формулу (Б1.30). Как и в (7.24), разложим $M_l(\varepsilon_1)$ на вклады отдельных молекул. Используем обозначение $\mathbf{m}(x_j, \varepsilon_1)$ вместо обозначения $\mathbf{m}(x_j)$, чтобы показать, что эта величина зависит от ε_1 . Тогда

$$M_l(\varepsilon_1) = \sum_{j=1}^N \mathbf{m}(x_j, \varepsilon_1). \quad (\text{Б1.35})$$

Таким образом, как и в (7.32), получим, что

$$\overline{M_l^2(\epsilon_1)} = N \overline{\mathbf{m}(\epsilon_1) \mathbf{m}^*(\epsilon_1)}. \quad (\text{B1.36})$$

Нужно помнить, что $\mathbf{M}_l(\epsilon_1)$ есть момент сферы (входящей в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_1) при данной конфигурации молекул, включающий поляризацию смещения, индуцированную в сфере самим этим моментом. Следовательно, $\mathbf{m}(x_j, \epsilon_1)$ есть момент, обусловленный заданной конфигурацией j -й молекулы и включающий поляризацию смещения, индуцированную ею в сфере. Для этой цели сфера может рассматриваться как заполненная непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ , соответствующей только поляризации смещения. При данной конфигурации $\mathbf{m}(x_j, \epsilon_1)$ не зависит от положения молекулы внутри сферы (за исключением молекул вблизи поверхности) и поэтому может быть обозначен через $\mathbf{m}(\epsilon_1)$.

Рассмотрим теперь случай, когда $\epsilon_1 = \epsilon_s$ и молекулы являются сферическими. Тогда по определению

$$\mathbf{m}(\epsilon_s) = \mu_i \quad (\text{B1.37})$$

есть внутренний момент молекулы при заданной конфигурации. Так как поляризуемость смещения отдельной молекулы совпадает тогда с поляризуемостью смещения сферы (если ϵ_∞ рассматривать макроскопически), то из электростатики следует [см. приложение А, § 2, п. 2], что $\mathbf{m}(\epsilon_s)$ не зависит от размеров сферы и совпадает с μ_i , как показано в § 6.

В отличие от $\mathbf{m}(\epsilon_s)$ $\mathbf{m}^*(\epsilon_s)$ есть момент большой сферы, включенной в среду с $\epsilon_1 = \epsilon_s$, если при полном равновесии сфера поляризована одной из ее молекул, которая поддерживается в состоянии с моментом $\mathbf{m}(\epsilon_s)$, т. е. если рассматривается поляризация под действием короткодействующих сил, помимо поляризации под действием далекодействующих сил, которая учтена уже в $\mathbf{m}(\epsilon_s)$. Этот момент обозначим через

$$\mathbf{m}^*(\epsilon_s) = \mu_i^*; \quad (\text{B1.38})$$

в отсутствие короткодействующих сил $\mu_i^* = \mu_i$. Из соотношения (B1.29) с (B1.36) — (B1.38) теперь находим

$$(N_0 = N/V)$$

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon_s(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{(2\varepsilon_s + 1)^2} \frac{4\pi N_0 \overline{\mu_i \mu_i^*}}{3kT}. \quad (\text{B1.39})$$

Черта обозначает усреднение по всем молекулярным конфигурациям.

В случае очень простой модели молекулы, использованной в § 8 и в приложении А (§ 2, п. 2), согласно которой молекула считается шаром с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_\infty = n^2$, содержащим жесткий точечный диполь¹⁾ μ в центре, μ_i выражается через «вакуумный» момент μ_v с помощью формулы (A2.33) (при замене ε_1 на ε_s и ε_2 на ε_∞), т. е.

$$\mu_i = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \frac{2\varepsilon_s + 1}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \mu_v. \quad (\text{B1.40})$$

Можно определить также и μ_v^* путем замены μ_i на μ_i^* и μ_v на μ_v^* в (B1.40). Тогда формула (B1.39) принимает вид

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \frac{4\pi N_0 \overline{\mu_v \mu_v^*}}{3kT} \quad (\text{B1.41})$$

и при учете (8.1) и соотношения $n^2 = \varepsilon_\infty$ совпадает с (8.5). Следует отметить, что формула (B1.39) является более общей, чем формула (B1.41), так как первая соответствует более общей модели молекулы.

Следует помнить, что μ_i определялся через момент внутри объема молекулы; это является основным преимуществом использования равенства $\varepsilon_1 = \varepsilon_s$, которое принимается во внимание, если исходить в приведенном вычислении из формулы (B1.29).

В отсутствие дальнего порядка момент μ_i^+ может быть определен с помощью очень малого числа молекул. Поэтому, когда не существует дальнего порядка (обусловленного короткодействующими силами), удобно начинать вычисление с формулы (B1.29). При наличии дальнего порядка (т. е. если диполи упорядочены) исключение дальнедействующих сил не дает преимуществ, так как тогда ориен-

¹⁾ Это означает, что момент μ распределен по сфере, радиус которой стремится к нулю.

такая выделенного диполя \mathbf{m} , влияет на другие на больших расстояниях, так что момент \mathbf{m}^* не заключен в малой области, окружающей выделенный диполь.

§ 2. РЕАКТИВНЫЕ ПОЛЯ; ПРОСТОЙ ПРИМЕР

При вычислении средней флуктуации \overline{M}^2 и, следовательно, статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , как показано в § 7 и § 1 настоящего приложения, используется дальнедействующее взаимодействие достаточно большой сферы, описываемой макроскопически, с ее окружением. Это окружение рассматривается как непрерывная среда (со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_1), и требуемое взаимодействие рассчитывается с помощью реактивного поля \mathbf{R} . В § 1 настоящего приложения указано, что при этом используется статическая (не динамическая) диэлектрическая проницаемость ϵ_1 , хотя частицы (внутри сферы), индуцирующие реактивное поле, находятся в постоянном движении. Хотя это следует из общего рассмотрения, однако целесообразно привести очень простую модель, которая может быть рассчитана точно.

Рассмотрим три заряда e , которые упруго связаны с равновесными положениями. С каждым равновесным положением жестко связан компенсирующий заряд $-e$. Равновесные положения размещаются на прямой, причем одно из них (центральное) находится на равном расстоянии a от двух других. Все смещения трех частиц лежат в одной и той же плоскости и ограничены направлениями, перпендикулярными линии, на которой лежат положения равновесия. Смещение центральной частицы обозначим через y , а смещения двух других частиц — через x_1 и x_2 . Величины всех смещений будем считать малыми по сравнению с a , так что при расчете взаимодействия между смещенными частицами следует рассматривать только поле диполя.

Так как компонента E поля диполя μ в направлении μ в точке, лежащей на линии, перпендикулярной μ , на расстоянии r от диполя, равна

$$E = -\frac{\mu}{r^3}, \quad (\text{B2.1})$$

то энергия взаимодействия между двумя крайними диполями равна $e^2 x_1 x_2 / (2a)^3$. Их полная энергия $H_{1,2}$, таким образом, определяется так:

$$H_{1,2} = \frac{1}{2} m_0 (\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2) + \frac{1}{2} f (x_1^2 + x_2^2) + \frac{e^2 x_1 x_2}{8a^3} \quad (\text{Б2.2})$$

(здесь $-fx$ — возвращающая сила, m_0 — масса частицы). Вводя новые переменные χ и χ' с помощью равенств

$$\sqrt{2} \chi = x_1 + x_2, \quad \sqrt{2} \chi' = x_1 - x_2, \quad (\text{Б2.3})$$

получаем

$$H_{1,2} = \frac{1}{2} m_0 (\dot{\chi}^2 + \Omega^2 \chi^2 + \dot{\chi}'^2 + \Omega'^2 \chi'^2), \quad (\text{Б2.4})$$

где

$$\Omega^2 = \frac{1}{m_0} \left(f + \frac{e^2}{8a^3} \right), \quad \Omega'^2 = \frac{1}{m_0} \left(f - \frac{e^2}{8a^3} \right). \quad (\text{Б2.5})$$

Следует заметить, что только симметричные смещения χ (но не антисимметричные χ') взаимодействуют с центральным диполем, причем энергия этого взаимодействия равна [с учетом (Б2.1)]

$$I = \frac{e^2 (x_1 + x_2) y}{a^3} = \sqrt{2} \frac{e^2 \chi y}{a^3}. \quad (\text{Б2.6})$$

Таким образом, полная энергия всей системы может быть записана в следующем виде:

$$H = H_{1,2} + \frac{1}{2} m (\dot{y}^2 + \omega^2 y^2) + \sqrt{2} \frac{e^2 \chi y}{a^3}, \quad (\text{Б2.7})$$

где m — масса центральной частицы, ω — частота колебаний центрального диполя при отсутствии взаимодействия его с крайними диполями.

Согласно статистической механике, средняя флуктуация \bar{y}^2 смещения центрального диполя равна

$$\bar{y}^2 = \frac{\int y^2 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\tau}{\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\tau} \quad (\text{Б2.8})$$

при условии теплового равновесия системы. Здесь

$$d\tau = d\chi d\chi' d\dot{\chi} d\dot{\chi}' dy d\dot{y}. \quad (\text{Б2.9})$$

Отсюда следует, что

$$\bar{y}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} d\chi \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 \exp\left(-\frac{H_p}{kT}\right) \frac{1}{L} = -\frac{2kT}{\omega^2} \frac{\partial}{\partial m} \ln L, \quad (\text{B2.10})$$

где H_p — потенциальная энергия, равная

$$\begin{aligned} H_p &= \frac{1}{2} m_0 \Omega^2 \chi^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2 + \sqrt{2} \frac{e^2 y \chi}{a^3} = \\ &= \frac{1}{2} m_0 \Omega^2 \left(\chi + \frac{\sqrt{2} e^2 y}{a^3 m_0 \Omega^2} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} m \omega^2 - \frac{e^4}{m_0 \Omega^2 a^6} \right) y^2 \end{aligned} \quad (\text{B2.11})$$

и

$$\begin{aligned} L &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{H_p}{kT}\right) d\chi dy = \\ &= C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{2e^4}{m_0 \Omega^2 a^6} - m \omega^2 \right) y^2\right] dy = \\ &= C' \left(m \omega^2 - \frac{2e^4}{m_0 \Omega^2 a^6} \right)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B2.12})$$

Здесь C и C' не зависят от m . Из соотношений (B2.10) и (B2.12) находим

$$\bar{y}^2 = \frac{kT}{m \omega^2 - \frac{e^2 \alpha}{a^6}}, \quad (\text{B2.13})$$

если поляризуемость внешних диполей определить, как

$$\alpha = \frac{2e^2}{m_0 \Omega^2}. \quad (\text{B2.14})$$

Эта величина α обладает тем свойством, что для однородного внешнего поля E_e (в направлении смещений) сумма поляризаций двух внешних диполей в отсутствие взаимодействия с центральным диполем равна

$$P = \alpha E_e \quad \text{при} \quad P = e(x_1 + x_2) = \sqrt{2} e \chi. \quad (\text{B2.15})$$

Такое поле действует одинаково на оба диполя. Потенциальная энергия взаимодействия равна, таким образом, $-\sqrt{2} e \chi E_e$, и полная потенциальная энергия, обусловлен-

ная смещением χ , при учете равенств (Б2.14) и (Б2.15) имеет вид

$$V = \frac{1}{2} m_0 \Omega^2 \chi^2 - \sqrt{2} e \chi E_e = \frac{1}{2} \frac{P^2}{\alpha} - P E_e. \quad (\text{Б2.16})$$

В условиях равновесия $\partial V / \partial P = 0$, и из (Б2.16) следует (Б2.15).

Средняя флуктуация \bar{y}^2 центрального диполя в виде (Б2.13) получена при точном применении статистической механики. Это выражение может быть также выведено с помощью метода реактивного поля, если считать крайние диполи средой с такой статической диэлектрической проницаемостью, что статическая поляризуемость α , определяемая равенством $P = \alpha E_e$ (E_e — статическое поле), дается формулой (Б2.14). Тогда центральный диполь может рассматриваться как частица, взаимодействующая с внешней средой. Смещение y центральной частицы, согласно (Б2.1), создает поле $E = -ey/a^3$ в местах нахождения внешних частиц, т. е. в «среде». Поэтому из (Б2.15) поляризация может быть выражена через статическую поляризуемость следующим образом:

$$P = -\frac{\alpha e y}{a^3}. \quad (\text{Б2.17})$$

Половина этой поляризации индуцируется на каждом из крайних диполей. Тогда, согласно (Б2.1), реактивное поле R , т. е. поле в месте нахождения центрального диполя, создаваемое поляризацией P «среды», оказывается при учете (Б2.17) равным

$$R = -\frac{P}{a^3} = \frac{\alpha e y}{a^6}. \quad (\text{Б2.18})$$

Чтобы теперь найти \bar{y}^2 по методу, изложенному в § 7 или в § 1 настоящего приложения, используем формулу (7.14). Тогда

$$\bar{y}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y^2 \exp \left[-\frac{F(y^2)}{kT} \right] dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{F(y^2)}{kT} \right] dy}, \quad (\text{Б2.19})$$

где $F(y^2)$ — член, входящий в выражение свободной энергии и зависящий от y . Как и в § 1 настоящего приложения [формула (Б1.1)], мы можем разделить свободную энергию F на внутреннюю и внешнюю части:

$$F = F_i + F_e, \quad (\text{Б2.20})$$

где [следуя (Б1.2) и используя (Б2.18)]

$$F_e = -\frac{1}{2} MR = -\frac{1}{2} eyR = -\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2 y^2}{a^6}. \quad (\text{Б2.21})$$

Следует отметить, что момент M теперь равен ey . Внутренняя свободная энергия есть просто потенциальная энергия частицы, обусловленная упругой связью с положением равновесия, т. е., согласно определению ω , равна

$$F_i = \frac{1}{2} m\omega^2 y^2. \quad (\text{Б2.22})$$

Следовательно, из вышеприведенных равенств (Б2.20) — (Б2.22) имеем

$$F = \frac{1}{2} \left(m\omega^2 - \frac{\alpha e^2}{a^6} \right) y^2. \quad (\text{Б2.23})$$

Подставляя (Б2.23) в (Б2.19), находим сразу соотношение (Б2.13), полученное выше непосредственно в рамках статистической механики.

Теперь легко видеть, что замена статической поляризуемости α на динамическую α_d была бы ошибочна. Для нахождения динамической поляризуемости α_d рассмотрим уравнения движения для P и для y . Заметим, что полная возвращающая сила при смещении χ равна $-(\partial H/\partial \chi)$, причем следует использовать теперь выражение (Б2.7) для H ; тогда с учетом определения (Б2.15) величины P и при использовании формулы (Б2.14) получаем

$$\ddot{P} + \Omega^2 P = -\frac{\alpha \Omega^2 ey}{a^3}. \quad (\text{А2.24})$$

Если y — периодическая функция времени, например $y = y_0 e^{i\nu t}$, то индуцированная поляризация имеет следующий вид:

$$P = -\frac{\alpha \Omega^2}{\Omega^2 - \nu^2} \frac{ey}{a^3} = -\alpha_d \frac{ey}{a^3}. \quad (\text{Б2.25})$$

Так как $-ey/a^3$ есть поле в «среде», обусловленное смещением y , то обобщение определения (Б2.15) величины α на случай полей, зависящих от времени, дает

$$\alpha_d = \alpha \frac{\Omega^2}{\Omega^2 - \nu^2}. \quad (\text{Б2.26})$$

Частота ν может быть найдена, если к соответствующему уравнению движения для y добавить уравнение (Б2.24). Очевидно, что замена α на α_d в (Б2.23) дала бы результат, отличающийся от выражения (Б2.13), полученного точным статистическим методом, и поэтому ошибочный. Поскольку соотношение (Б2.25) обычно используется как решение при наличии внешнего поля, то необходимо отметить, что оно не является общим решением уравнения (Б2.24), так как это последнее содержит также периодические члены с частотой Ω , представляющие собой решение однородного уравнения. При тепловом равновесии через неправильные интервалы времени имеют место изменения фазы и амплитуды осциллятора y , обусловленные столкновениями с внешними агентами (термостат), которые и поддерживают тепловое равновесие.

Чтобы найти определенные значения фазы и амплитуды P после столкновения, нужно к решению (Б2.25) добавить решения однородного уравнения с соответствующими коэффициентами. Детальное исследование этого поведения может быть использовано для нахождения частотного спектра флуктуаций смещения. Однако вычисление средних флуктуаций, например $\overline{y^2}$, не требует знания этих деталей, так как эти средние флуктуации являются свойством теплового равновесия.

§ 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Простейший тип диэлектрических потерь, описываемый формулами Дебая (10.15)—(10.17), соответствует предположению, что в постоянном поле поляризация среды устанавливается со временем по экспоненциальному закону (см. § 10). Равенство (13.2) для резонансного поглощения получено в предположении, что приближение к равновесию происходит путем экспоненциально затухающих

колебаний. Модели, приводящие к дебаевским потерям, были описаны в § 11. Однако это описание не является точным динамическим рассмотрением молекулярной модели. Вместо этого делаются предположения, которые эквивалентны предположению об экспоненциальном приближении к состоянию равновесия, но которые выходят за рамки чисто феноменологических гипотез, позволяя выразить значение дебаевского времени релаксации через другие физические величины.

Так, согласно первой модели § 11, вещество содержит совокупность заряженных частиц, каждая из которых имеет два положения равновесия, разделенных потенциальным барьером высоты H . Эти частицы находятся во взаимодействии с окружением, которое может быть описано как столкновения с частотой $1/\tau_0$. Если $H \gg kT$, то частица проводит в среднем время $\tau \gg \tau_0$ в одном положении равновесия перед перебросом в другое [см. (11.1)]. В § 11 указано [см. (11.2)], что формулы Дебая неприменимы при частотах выше граничной частоты ω_L , причем

$$\omega_L \sim \frac{1}{\tau_0}. \quad (\text{Б3.1})$$

Возможно, что это нарушение может сказываться уже при более низких частотах.

Ограничение применимости формул Дебая частотами ниже определенной предельной частоты ω_L является вполне общей чертой всех моделей; экспоненциальное приближение к равновесию включает усреднение по многим столкновениям для любой применяемой модели.

Формулы для резонансного поглощения, выведенные в § 13, также ограничены определенными значениями параметров, которые они содержат.

Более детальное рассмотрение ограничений формул Дебая и формул резонансного поглощения и вывод новых формул, справедливых вне области применимости первых, должны зависеть от конкретной используемой модели. Исследования этого типа были недавно проведены Заком и Гроссом¹⁾.

¹⁾ R. A. Sack, *Kolloid. Zs.*, 134, 16, 83 (1953); *Proc. Roy. Soc.*, 70B, 402, 414 (1957); E. P. Gross, *Phys. Rev.*, 97, 395 (1955); *Journ. Chem. Phys.*, 23, 1415 (1955).

Эти авторы, в частности, рассматривают неполярные газы при температуре T , содержащие небольшую долю дипольных молекул с моментом инерции I . Тогда взаимодействием между этими дипольными молекулами можно пренебречь. Для не слишком высоких частот эта модель приводит к формулам Дебая с временем релаксации

$$\tau = \frac{I}{\tau_1 k T}, \quad (\text{Б3.2})$$

где τ_1 — величина порядка времени между двумя столкновениями диполя с неполярными молекулами. Вращательная энергия диполя оказывается порядка $I\omega_R^2$, где ω_R — вращательная частота. В состоянии теплового равновесия среднее значение $\overline{I\omega_R^2}$ должно быть порядка kT , так что

$$\overline{\omega_R^2} \approx \frac{kT}{I}. \quad (\text{Б3.3})$$

Формулы Дебая для этой модели определенно ограничены частотами, меньшими $1/\tau_1$; однако можно ожидать теперь, что они ограничены и частотами ниже $\sqrt{\overline{\omega_R^2}}$. Так как почти свободное вращение диполей возможно только при $1/\tau_1 < \omega_R$, то можно предвидеть, что рассматриваемая предельная частота для этой частной модели равна

$$\omega_L^2 \approx \overline{\omega_R^2} \approx \frac{I}{kT}. \quad (\text{Б3.4})$$

Это и было получено в вышеупомянутых работах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А б р а х а м М., В е с к е р R., Electricity and Magnetism, Blackie (см. перевод: А б р а г а м М. и Б е к к е р Р., Теория электричества, М.—Л., 1937).
2. В а у е р E., М а s s i g n о n D., Trans. Farad. Soc., 42A, 12 (1946).
3. В е r n a l J. D., F o w l e r R. H., Journ. Chem. Phys., 1, 515 (1933).
4. В л е а н е у В., Р е n r o s e R. P., Proc. Phys. Soc., 59, 418 (1947).
5. В о r n M., G ö p p r e r t - M a y e r M., Hand. d. Phys., 24 (2), 623 (1933), 2nd ed.
6. С л а u s i u s R., Die mechanische Wärmelehre, 2, 62 (1879) (см. перевод в сборнике «Второе начало термодинамики», М.—Л., 1934).
7. С l e e t o n C. E., W i l l i a m s N. H., Phys. Rev., 45, 234 (1934).
8. С o l l i e C. H., H a s t e d J. V., R i t s o n D. M., Proc. Phys. Soc., 60, 145 (1948).
9. D a n f o r t h W. E., Phys. Rev., 38, 1224 (1931).
10. Д е б а у е P., Polar Molecules, New York, 1929 (см. перевод: Д е б а у е П., Полярные молекулы, М.—Л., 1934).
11. Д е б а у е P., Phys. Zs., 36, 100, 193 (1935).
12. Е у r i n g H., Journ. Chem. Phys., 3, 107 (1935).
13. Е у r i n g H., Journ. Chem. Phys., 4, 283 (1936).
14. F r a n k F. C., Proc. Roy. Soc., 152A, 171 (1935).
15. F r a n k F. C., Trans. Farad. Soc., 32, 1634 (1936).
16. F r a n k F. C., Trans. Farad. Soc., 42A, 24 (1946).
17. F r a n k F. C., S u t t o n L. E., Trans. Farad. Soc., 33, 1307 (1937).
18. F r ö h l i c h H., Proc. Phys. Soc., 54, 422 (1942); E. R. A. Report L/T 121, 1941.
19. F r ö h l i c h H., Trans. Farad. Soc., 40, 498 (1944); E. R. A. Report L/T 156, 1945.
20. F r ö h l i c h H., Journ. Inst. Eiectr. Eng., 91 (part I), 456 (1944).
21. F r ö h l i c h H., Proc. Roy. Soc., 185A, 399 (1946); E. R. A. Report L/T 147 (1944).
22. F r ö h l i c h H., Nature, 157, 478 (1946).

23. Fröhlich H., E. R. A. Reports L/T 157, 1945; L/T, 163, 1946.
24. Fröhlich H., Trans. Farad. Soc., 44, 238 (1948).
25. Fröhlich H., Mott N. F., Proc. Roy. Soc., 171A, 496 (1939).
26. Fröhlich H., Sack R., Proc. Roy. Soc., 182A, 388 (1944).
27. Garton C. G., Trans. Farad. Soc., 42A, 56 (1946).
28. Gevers M., Du Prè F. K., Trans. Farad. Soc., 42A, 47 (1946).
29. Girard P., Abadie P., Trans. Farad. Soc., 42A, 40 (1946).
30. Gross B., Phys. Rev., 59, 748 (1941).
31. Gross P., Halpern O., Phys. Zs., 26, 403 (1925).
32. Hartshorn L., Megson N. J. L., Rushton E., Proc. Phys. Soc., 52, 796 (1940).
33. Higasi K., Sci. Pap. I. P. C. R., 28, 284 (1936).
34. Huby R., E. R. A. Report L/T 179, 1947.
35. Jackson W., Proc. Roy. Soc., 150A, 197 (1935).
36. Jackson W., Proc. Roy. Soc., 153A, 158 (1935).
37. Jackson W., Powles J. G., Trans. Farad. Soc., 42A, 101 (1946).
38. Kauzmann W., Rev. Mod. Phys., 14, 12 (1932).
39. Kellermann E. W., Phil. Trans. Roy. Soc., 238A, 513 (1940).
40. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 4, 592 (1936).
41. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
42. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 8, 205 (1940).
43. Kirkwood J. G., Trans. Farad. Soc., 42A, 7 (1946).
44. Lee E., Sutherland G. B. M., Chang-Kai Wu, Proc. Roy. Soc., 176A, 493 (1940).
45. Le Fèvre R. J. W., Dipole Moments, Methuen, 1948.
46. Lorentz H. A., The Theory of Electrons, § 117, Teubner, 1909 (см. перевод: Лоренц Г. А., Теория электронов, М.—Л., 1934).
47. Lyddane R. H., Herzfeld K. F., Sachs R. G., Phys. Rev., 58, 1008 (1940).
48. Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E., Phys. Rev., 59, 673 (1941).
49. Magat M., Trans. Farad. Soc., 42A, 77 (1946).
50. Michels A., Hamers J., Physica, 4, 995 (1937).
51. Michels A., Kleerekoper L., Physica, 6, 586 (1939).
52. Morgan J., Warren B. E., Journ. Chem. Phys., 6, 666 (1938).
53. Mossotti O. F., Mem. di math. e fisica di Modena, 24, 2, 49 (1850).
54. Muller A., Proc. Roy. Soc., 120A, 437 (1928).
55. Muller A., Proc. Roy. Soc., 158A, 403 (1936).
56. Muller A., Proc. Roy. Soc., 174A, 137 (1940).
57. Müller F. H., Ergebn. d. exact. Naturw., 17, 164 (1938).
58. Nix F. C., Shockley W., Rev. Mod. Phys., 10, 1 (1938).
59. Onsager L., Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
60. Oster G., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 11, 175 (1943).

61. Pauling L., Phys. Rev., **36**, 430 (1930).
62. Pelmore D. R., Proc. Roy. Soc., **172A**, 502 (1939).
63. Pelzer H., Trans. Farad. Soc., **42A**, 164 (1946).
64. Pelzer H., Wigner E., Zs. phys. Chem., **15B**, 445 (1932).
65. Sanger R., Phys. Zs., **27**, 556 (1926).
66. Saxton J. A., Lane J. A., Report on «Meteorological Factors in Radio-wave Propagation», Phys. Soc., **278**, 1946.
67. Schallamach A., Trans. Farad. Soc., **42A**, 180 (1946).
68. Schallamach A., Nature, **158**, 619 (1946).
69. Scott A. H., McPherson A. T., Curtis H. L., Journ. Res. Bureau Stand., Wash., **11**, 173 (1933).
70. Sillars R. W., Proc. Roy. Soc., **169A**, 66 (1938).
71. Smyth C. P., Trans. Farad. Soc., **42A**, 175 (1946).
72. Smyth C. P., Dielectric Constant and Chemical Structure, New York, 1931.
73. Smyth C. P., Hitchcock C. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 1084 (1934).
74. Sutton L. E., Trans. Farad. Soc., **42A**, 170 (1946).
75. Szigeti B., E. R. A. Report L/E T105, 1947.
76. Szigeti B., E. R. A. Report L/T 172, 1947.
77. Szigeti B., Trans. Farad. Soc., **45**, 155 (1949).
78. Tolman R. C., Statistical Mechanics, § 141d, Oxford, 1938.
79. Turgewich A., Smyth C. P., Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 2468 (1940).
80. Ubbelohde A. R., Trans. Farad. Soc., **34**, 282 (1938).
81. Van Vleck J. H., Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
82. Van Vleck J. H., Journ. Chem. Phys., **5**, 320 (1937).
83. Van Vleck J. H., Journ. Chem. Phys., **5**, 556 (1937).
84. Van Vleck, Phys. Rev., **71**, 413, 425 (1947).
85. Van Vleck J. H., Weisskopf V., Rev. Mod. Phys., **17**, 227 (1945).
86. Weigle J., Helv. Phys. Acta, **6**, 68 (1933).
87. Whiffen D. H., Thompson H. W., Trans. Farad. Soc., **42A**, 114, 122, 166 (1946).
88. White H., Biggs B. S., Morgan S. O., Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 16 (1940).
89. White H., Morgan S. O., Journ. Chem. Phys., **5**, 655 (1937).
90. Whitehead S., Trans. Farad. Soc., **42A**, 66 (1946).
91. Whitehead S., Hackett W., Proc. Phys. Soc., **51**, 173 (1939).

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
От редакции	5
Предисловие ко второму изданию	9
Предисловие к первому изданию	10
 <i>Глава 1.</i> Макроскопическая теория	 13
§ 1. Статические поля	13
§ 2. Поля, зависящие от времени	17
§ 3. Энергия и энтропия	23
А. Статические поля (23). Б. Периодические поля (28).	
 <i>Глава 2.</i> Статическая диэлектрическая проницаемость	 30
§ 4. Введение	30
§ 5. Дипольное взаимодействие	38
§ 6. Дипольные молекулы в газах и разбавленных растворах	44
Газы (46). Разбавленные растворы (49). Формула Онзагера (53).	
§ 7. Общие теоремы	57
Смеси (70). Резюме (71)	
§ 8. Частные случаи	72
Полярные жидкости; формула Кирквуда (73). Твердые дипольные диэлектрики (78). Внутримолекулярное вращение (87).	
 <i>Глава 3.</i> Динамические свойства	 88
§ 9. Установление равновесия	88
Случай 1. Упругое смещение (89). Случай 2. Смещение из одного положения равновесия в другое (93).	
§ 10. Формулы Дебая	98
§ 11. Модели, соответствующие формулам Дебая	106
Твердые дипольные диэлектрики (108). Дипольные жидкости (113).	
§ 12. Обобщения	121
§ 13. Резонансное поглощение	130

Глава 4. Применения теории	137
§ 14. Структура и диэлектрические свойства	137
Атомы (137). Молекулы (138). Классификация диэлектриков (141).	
§ 15. Неполлярные вещества	143
§ 16. Дипольные вещества. Газы и разбавленные растворы	151
§ 17. Дипольные твердые тела и жидкости	167
Анализ кривых температурной зависимости ϵ_s (173). Вода (176). Кетоны (180).	
§ 18. Ионные кристаллы	188
 Приложение А	 202
§ 1. Макроскопическая электродинамика	202
1. Сохранение энергии (202). 2. Ток проводимости и потери энергии в периодических полях (204). 3. Соотношение между $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ (205). 4. Соотношение между диэлектрическими проницаемостями и оптическими константами (206).	
§ 2. Дипольные моменты. Другие электростатические задачи	207
1. Основная задача (207). 2. Дипольные моменты (211). 3. Собственная энергия (215).	
§ 3. Формула Клаузиуса—Мосотти	216
§ 4. Форма линий поглощения	221
 Приложение Б	 227
§ 1. Статическая диэлектрическая проницаемость	227
Выделение высокочастотной поляризации (229).	
§ 2. Реактивные поля; простой пример	239
§ 3. Диэлектрические потери	244
 Л и т е р а т у р а	 247