

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ГОУ ВПО ИГУ)
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Л.А. Щербаченко

Физика диэлектриков
Методическое пособие

Иркутск 2005 г

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение..... | 3 |
| Поляризация диэлектриков. | 4 |
| Поляризованность диэлектрика в электрическом поле. | 4 |
| Электронная поляризация смещения в атомах и ионах..... | 5 |
| Поляризация ионного смещения. | 10 |
| Поляризация упруго связанных полярных молекул. | 12 |
| Поляризация, зависящая от теплового движения..... | 15 |
| Общие замечания..... | 15 |
| Тепловая ионная поляризация..... | 16 |
| Тепловая ориентационная поляризация..... | 20 |
| Действующее поле в диэлектрике. | 27 |
| Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов. | 27 |
| Поляризация газов. | 35 |
| Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью для газа..... | 35 |
| Поляризация неполярных жидких диэлектриков..... | 41 |
| Электронная поляризация твёрдых диэлектриков. | 46 |
| Поляризация твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов, полярных молекул и полярных радикалов. | 46 |
| Краткие сведения о твёрдых кристаллических телах..... | 49 |
| Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью. | 54 |
| Электрические свойства слюды..... | 56 |
| Введение. | 56 |
| Строение слюды..... | 57 |
| Активность поверхности..... | 58 |
| Водные плёнки в слюде..... | 58 |
| Влияние воды на электрические свойства слюд. | 59 |
| Образец слюды в электрическом поле..... | 61 |
| Выводы. | 63 |
| Приложение. | 65 |
| Список используемой литературы: | 72 |

Введение

Когда изучается какой-либо объект или явление, необходимо не только качественно и количественно описать его, но и проникнуть в его сущность. То есть, изучая, например, свойства газа как системы большого числа слабо взаимодействующих молекул, нужно прежде всего ответить на вопрос: “А что такое газ?”. Порой кажется абсурдным отвечать на вопросы, имеющие очевидный ответ. Однако при тщательном изучении сущности объекта вскрываются его характерные черты, признаки и свойства, существенно облегчающие исследование и открытие других более тонких свойств и явлений. Стоит вспомнить, как бессильна классическая механика перед задачей описать поведение газа и как хорошо справляется с ней статистическая физика и термодинамика. Это следствие элементарного рассмотрения сущности газа, его определения. В этом смысле, изучая диэлектрики и их свойства, мы не можем не возвращаться к вопросу: “А что такое диэлектрики?”. Именно поэтому вначале важно рассмотреть процессы в диэлектриках на микроскопическом уровне, а затем уже распространить полученные выводы на весь объём вещества. Это классический (а точнее универсальный) подход классической физики к изучению явлений. При этом, правда, предполагается непрерывность вещества, хотя на самом деле оно состоит из конечного числа частиц. Однако в пределах точности расчётов, приближений и измерений это может быть оправдано.

Итак, обращаясь к сущности диэлектриков, скажем: диэлектрики – это вещества, плохо проводящие ток. Это главная черта диэлектриков, отличающая их от проводниковых материалов. Проводники обладают резко выраженной электропроводностью, в связи с чем существование в них сильных электрических полей невозможно (иначе они просто разрушаются). В диэлектриках же свободных носителей заряда не существует, а потому в них можно накапливать огромную электрическую энергию. Умелое использование замечательных свойств диэлектриков существенно повысит уровень жизни человечества и раскроет новые возможности по созданию долговечных, экологически чистых и ёмких источников электрической энергии. Сейчас дальнейшее развитие электротехники невозможно без поиска и исследования новых материалов с заданными электрическими свойствами, способными работать в широком диапазоне внешних условий. Заметим, что особое значение принимают исследования зависимости свойств этих материалов от того механического состояния, в котором они находятся. Плёнки воды, микротрещины, поры, воздушные полости, т.е. различные дефекты и инородности существенно изменяют свойства образцов, а потому не могут быть оставлены без внимания.

Чтобы глубоко понять и изучить замечательные свойства диэлектриков, а также количественно их охарактеризовать, необходимо, конечно, рассмотреть процессы, проходящие в диэлектриках под действием внешнего поля, и найти величины, определяющие ход этих процессов.

Поляризация диэлектриков

Поляризованность диэлектрика в электрическом поле

Частицы (атомы, молекулы, ионы) диэлектрика под действием электрического поля превращаются в диполи, вследствие раздвижения положительных и отрицательных зарядов, из которых построены эти частицы. Неравномерность распределения заряда в диэлектрике, вызванная перемещением заряженных частиц в ограниченных областях под действием поля, равнозначна образованию некоторых диполей. Наконец, под действием поля происходит ориентация полярных молекул, если таковые содержатся в диэлектрике. Результат ориентации можно рассматривать как образование в диэлектрике диполей, оси которых расположены по направлению поля. Дипольный момент каждого такого диполя должен быть равен проекции дипольного момента полярной молекулы на направление поля.

Таким образом, действие всех разнообразных типов поляризации диэлектрика можно свести, в конечном итоге, к образованию в диэлектрике некоторого числа диполей, оси которых расположены по направлению поля. При этом положительные полюсы всех этих диполей оказываются сдвинутыми в направлении поля, а отрицательные – в противоположном направлении.

В связи с этим целесообразно характеризовать поляризованный диэлектрик некоторой векторной величиной, связанной с дипольным моментом каждого диполя и с плотностью диполей. Эта величина, равная сумме всех дипольных моментов, образованных в диэлектрике под действием электрического поля, в единице объёма диэлектрика, называется электрическим или дипольным моментом диэлектрика.

Обозначим электрический момент единицы объёма через \dot{P} . Тогда

$$\dot{P} = \sum_{i=1}^n \dot{p}_i, \quad (1)$$

где \dot{m} – элементарный дипольный момент, образованный под действием поля в диэлектрике, n – число диполей в 1 см^3 диэлектрика.

Ввиду того, что все элементарные дипольные моменты, образованные под действием поля в диэлектрике, имеют одно и то же направление – направление поля, векторную сумму (1) можно заменить скалярной суммой.

Если число поляризующихся частиц в единице объёма диэлектрика равно n и средний дипольный момент каждой частицы, образованный под действием поля, равен m , то

$$P = p \cdot n \quad (2)$$

Очевидно, что чем сильнее поляризован диэлектрик, тем больше электрический момент единицы объёма \dot{P} .

Величину \dot{P} можно связать с диэлектрической проницаемостью диэлектрика ϵ .

С другой стороны, электрический момент единицы объёма может быть вычислен, если известны электрические моменты диполей, образованных под действием поля. Эти последние могут быть связаны с молекулярными константами диэлектрика. Таким образом, диэлектрическую проницаемость можно связать с молекулярными константами диэлектрика через электрический момент единицы объёма.

Как уже указывалось выше, процесс поляризации диэлектрика имеет весьма сложный характер.

Разберём последовательно каждый из отдельных видов поляризации диэлектрика.

Электронная поляризация смещения в атомах и ионах

Наиболее общей для всех диэлектриков является поляризация смещения зарядов в атомах, ионах или молекулах, из которых построен диэлектрик. Поляризация смещения может иметь место, вследствие, во-первых, смещения наиболее слабо связанных (валентных) электронов в атоме или ионе и, во-вторых, за счёт смещения ионов в молекуле. В тех случаях, когда диэлектрик построен из ионов (ионный кристалл), поляризация смещения имеет место также и за счёт смещения положительных ионов относительно отрицательных.

Поляризация смещения устанавливается быстро. Время установления поляризации электронного смещения сравнимо с периодом световых колебаний и составляет $10^{-14} - 10^{-15}$ сек. Время установления поляризации ионного смещения сравнимо с периодом собственных колебаний иона в положении равновесия и составляет $10^{-12} - 10^{-13}$ сек.

Если некоторый атом или ион находится под действием электрического поля с напряжённостью поля \dot{E} , то электроны смещаются против поля, а ядро – в направлении поля. Образуется система, обладающая некоторым дипольным моментом. Этот дипольный момент мы будем называть наведённым или индуцированным. Он существует только тогда, когда действует поле. Такое образование дипольного момента в атоме или ионе носит название электронной поляризации, или поляризации смещения электронных орбит.

Положим, что некоторый заряд q связан упругими силами $f = kx$. Тогда под действием поля он сместится на некоторое расстояние x в направлении поля и будет находиться в равновесии, если

$$kx = qE,$$

где k – коэффициент упругой связи, а \dot{E} – напряжённость поля. При этом образуется дипольный момент

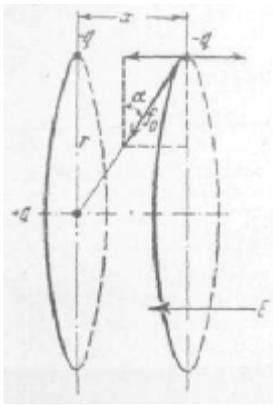


Рис. 1

$$m = q \cdot x,$$

или, если учесть, что при равновесии $x = \frac{qE}{k}$, то

$$m = \frac{q^2}{k} E, \quad (3)$$

т.е. индуцированный момент прямо пропорционален напряжённости поля.

На рис.1 изображено смещение электронной оболочки атома водорода под действием электрического поля (простейшая модель).

Коэффициент пропорциональности a между напряжённостью поля и индуцированным моментом называется поляризуемостью данной системы. Из формулы (3) видно, что

$$a = \frac{q^2}{k}. \quad (4)$$

Если смещение заряда происходит в атоме или ионе, то смещается электрон относительно ядра. При малых смещениях электрона можно считать, что возвращающая сила прямо пропорциональна расстоянию, т.е. действительно является квазиупругой силой $f = kx$. Для простейшей модели атома водорода это легко показать (рис.1). Пусть орбита электрона под действием внешней перпендикулярной ей силы сместилась на расстояние x от ядра. Тогда возвращающая сила будет равна проекции силы притяжения между электроном и ядром f_0 на напряжённость поля:

$$f = f_0 \sin \alpha = \frac{q_1 q_2 x}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}},$$

где q_1 – заряд ядра, q_2 – заряд электрона, x – смещение и r – радиус орбиты.

Если $x \ll r$ и $q_1 = q_2$, то

$$f = \frac{q^2}{r^3} x, \quad (5)$$

т.е. действительно возвращающая сила прямо пропорциональна смещению.

Грубый подсчёт даёт возможность оценить поляризуемость атома водорода.

Формула (5) даёт выражение квазиупругой силы, действующей на электрон при его смещении. Для атома водорода заряд ядра равен заряду электрона. Коэффициент упругости k будет равен

$$k = \frac{f}{x} = \frac{q^2}{r^3}.$$

Поляризуемость a можно вычислить, пользуясь выражением (4):

$$a = \frac{q^2}{k} = r^3. \quad (6)$$

Для атома водорода радиус орбиты порядка $0,5 \cdot 10^{-8}$ см, а следовательно, $a = 0,125 \cdot 10^{-24}$ см³. Измерения дают, как будет показано ниже, результат того же порядка. Более строгий квантовомеханический расчёт даёт результат, по порядку совпадающий с (б):

$$a = \frac{9}{2} r^3. \quad (ба)$$

т.е. поляризуемость водородного атома оказывается близкой к кубу радиуса электронной орбиты. Формула (ба) даёт результат, хорошо согласующийся с опытом.

Для более сложных атомов формула (ба) непригодна. Однако можно ожидать, что с увеличением радиуса электронной орбиты поляризуемость атома должна сильно возрасти, так как связь между электроном и ядром при этом уменьшается.

При увеличении числа электронов на орбитах в атоме поляризуемость также должна расти; каждый электрон будет испытывать под действием электрического поля некоторое смещение. Наибольшее смещение под действием поля должны испытывать валентные электроны, как наиболее слабо связанные с ядром.

Исходя из этих соображений, можно предсказать, в каком направлении должна изменяться поляризуемость атома при переходе от одного элемента к другому в том порядке, в каком они расположены в периодической системе Менделеева. При переходе вдоль столбцов таблицы Менделеева сверху вниз поляризуемость атома от элемента к элементу должна увеличиваться. Действительно, при таком переходе общее число электронов на орбитах увеличивается, и радиус внешней орбиты растёт. Это положение иллюстрируется данными, сведёнными в таблицу 1 (см. приложение).

При увеличении порядкового номера элемента вдоль по строке периодической системы поляризуемость атома может и возрасти, и убывать в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или же эффект уменьшения радиусов орбит. Так, например, атомы углерода и азота обладают одинаковой поляризуемостью, видимо, потому, что оба указанных эффекта при переходе от углерода к азоту взаимно уничтожаются (см. табл. 2 (см. приложение)).

Поляризуемость самых различных атомов всегда имеет порядок куба радиуса ($\sim 10^{-24}$ см³).

В ряде случаев существенное значение имеет электронная поляризуемость ионов. Многие кристаллические диэлектрики построены из ионных решёток. В аморфных диэлектриках имеется большое число различных ионов. Весьма важно знать поэтому электронную поляризуемость того или иного иона. Поляризация смещения электронных орбит в ионе имеет примерно тот же характер, что и в атоме.

Наиболее устойчивыми являются те ионы, электронная оболочка которых соответствует электронной оболочке атомов того или иного инертного газа.

Если сравнивать поляризуемости таких ионов одного и того же периода периодической системы Менделеева, то оказывается, что при увеличении атомного номера поляризуемость иона уменьшается. Возьмём, например, ионы, у которых структура подобна структуре атома гелия, имеющего всего два электрона.

Данные о поляризуемости таких ионов сведены в таблицу 3 (см. приложение).

Из этой таблицы видно, что поляризуемость падает с увеличением атомного номера или заряда ядра, если структура ионов одинакова.

Это и понятно, так как увеличение заряда ядра при примерно постоянном расстоянии от ядра до электрона резко увеличивает связь между электроном и ядром, а, следовательно, поляризуемость. Отрицательные ионы (O^{--} и F^- в таблице 3) имеют значительно больше электронов в оболочке, чем положительные ионы того же периода. Структура их далека от структуры атома гелия и в то же время не приближается к структуре атома неона. Радиусы электронных орбит сравнительно велики, и поэтому поляризуемость велика.

Величина поляризуемости иона может быть сопоставлена с ионизационным потенциалом. Высокий ионизационный потенциал является следствием сильной связи электрона с ядром. Поэтому, чем выше ионизационный потенциал, тем меньше должна быть поляризуемость. Эта связь иллюстрируется таблицей 4.

Из таблицы 4 (см. приложение) видно, что чем больше ионизационный потенциал, тем меньше поляризуемость атома.

Та же закономерность наблюдается и у ионов. Поляризуемость одновалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва второго электрона. Поляризуемость двухвалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва третьего электрона и т.д. В таблице 5 (см. приложение) сопоставлены ионизационные потенциалы и поляризуемости ионов одинаковой структуры.

Эта связь между поляризуемостью и ионизационным потенциалом вполне понятна, так как обе эти величины зависят при одном и том же числе электронов от заряда ядра и от радиусов орбит.

В таблице 6 (см. приложение) приведены данные о поляризуемости и радиусах различных ионов. По этой таблице можно проследить убывание поляризуемости с увеличением заряда ядра для ионов с одинаковым числом электронов.

Резко выделяются в этой таблице отрицательные ионы, имеющие повышенную поляризуемость по сравнению с большинством положительных ионов. Кроме того, видно, что для большинства ионов поляризуемость сравнима с кубом радиуса.

Значения поляризуемостей и радиусов различных ионов

Таблица 6

| Ион | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ | $r \cdot 10^8 \text{ см}$ | $r^3 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ | $\frac{a}{r^3}$ |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------|
| <i>He</i> | 0,197 | – | – | – |
| <i>Li</i> ⁺ | 0,079 | 0,78 | 0,475 | 0,166 |
| <i>Be</i> ²⁺ | 0,035 | 0,34 | 0,039 | 0,891 |
| <i>O</i> ²⁻ | 2,76 | 1,32 | 2,30 | 1,20 |
| <i>Na</i> ⁺ | 0,197 | 0,98 | 0,94 | 0,210 |
| <i>Mg</i> ²⁺ | 0,114 | 0,78 | 0,475 | 0,240 |
| <i>Al</i> ³⁺ | 0,067 | 0,57 | 0,186 | 0,360 |
| <i>Cl</i> ⁻ | 3,43 | 1,81 | 5,93 | 0,579 |
| <i>K</i> ⁺ | 0,879 | 1,33 | 2,30 | 0,382 |
| <i>Se</i> ²⁺ | 6,42 | 1,91 | 6,96 | 0,922 |
| <i>Br</i> ⁻ | 4,80 | 1,96 | 7,53 | 0,638 |
| <i>Te</i> ²⁻ | 9,60 | 2,11 | 9,40 | 1,02 |
| <i>Hg</i> ²⁺ | 1,99 | 1,12 | 1,41 | 1,41 |
| <i>Pb</i> ²⁺ | 4,32 | 1,32 | 2,3 | 1,89 |

Из таблицы 6 видно, что только для Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и K^+ отношение $\frac{a}{r^3}$ значительно меньше единицы. Для всех же остальных ионов, указанных в таблице, это отношение довольно близко к единице.

Некоторые ионы (O^{2-} , C^{4+} , B^{3+} , S^{2-} , Ti^{4+} , Te^{2-} , Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) характеризуются большим значением отношения $\frac{a}{r^3}$.

Электрический момент единицы объёма, определяющий поляризацию, зависит не только от индуцированного момента каждой элементарной частицы, но и от числа таких частиц в 1 см^3 . Поэтому важную роль играет величина $\frac{a}{r^3}$. Действительно, если ион обладает большой поляризуемостью при сравнительно небольшом радиусе r , то, во-первых, в единице объёма уместится большое число таких ионов, и, во-вторых, индуцированный момент каждого иона будет достаточно велик. Следовательно, электрический момент единицы объёма и диэлектрическая проницаемость вещества будут велики.

При подборе веществ с большой диэлектрической проницаемостью нужно вводить в их состав в первую очередь ионы, характеризующиеся большим значением $\frac{a}{r^3}$ (например, Ti^{4+} , Pb^{2+} , O^{2-}).

Ионы, являющиеся составной частью комплекса, имеют обычно меньшую поляризуемость, чем свободные ионы, для которых приведены значения в таблице 6. Это обуславливается, по-видимому, тем, что смещению электронных оболочек одного иона препятствуют отталкивающие силы со стороны электронных оболочек других ионов комплекса.

Значения поляризуемости конов Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др. не указаны в таблице 6, так как для этих ионов измерения не дают достаточно точных результатов.

Поляризация ионного смещения

Поляризация смещения положительных ионов относительно отрицательных в наиболее чистом виде проявляется в ионных кристаллах. Однако основные черты этого типа поляризации можно проследить на простейшем примере одной молекулы, состоящей из двух разноимённых ионов.

Связь между частицами в молекуле имеет весьма сложный характер. Двумя предельными случаями внутримолекулярной связи являются гетерополярная (ионная) связь и гомеополярная (атомная) связь. В первом случае часть электронов полностью переходит от одного атома к другому, и образуются два разноимённых иона, между которыми действуют электростатические, силы притяжения и силы отталкивания электронных оболочек. Во втором случае электроны обоих атомов в сильной степени коллективизированы, и внутримолекулярные силы имеют весьма сложный характер; эти силы относятся к типу вандерваальсовых сил.

Очевидно, что поляризация ионного смещения в молекуле в чистом виде может иметь место только в том случае, если структура молекулы близка к чисто гетерополярной. Тогда основной роль играют силы кулоновского притяжения между разноимёнными ионами и силы отталкивания их электронных оболочек; остальными силами (силами притяжения вследствие взаимной электронной поляризации ионов, вандерваальсовыми силами и пр.) можно при первом качественном рассмотрении вопроса пренебречь.

Энергия отталкивания электронных оболочек ионов определяется по степенной формуле:

$$U_{omm} = \frac{b}{r^n}$$

где r – расстояние между центрами ионов, n – показатель степени, лежащий в пределах 7-11, и b – постоянная для двух данных ионов. Более точная формула имеет экспоненциальный вид (см. ниже).

Условие равновесия гетерополярной молекулы при сделанных выше допущениях сводится к равенству кулоновской силы притяжения и силы отталкивания электронных оболочек, т.е.

$$-\frac{q^2}{a^2} + \frac{nb}{a^{n+1}} = 0, \quad (7)$$

где a – расстояние между центрами ионов в случае равновесия, q – заряд иона. Если же принять более точную экспоненциальную зависимость сил отталкивания электронных оболочек, то условие равновесия гетерополярной молекулы примет такой вид:

$$-\frac{q^2}{r^2} + \frac{b}{r} \left(1 + \frac{Z_1}{n_1} + \frac{Z_2}{n_2} \right) e^{-\frac{r}{a}} = 0 \text{ при } r = a,$$

где Z_1 и Z_2 – атомные номера ионов, n_1 и n_2 – числа валентных электронов. Коэффициент r для соединений галогенов с щелочными и щёлочно-земельными металлами колеблется в пределах от $0,32 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ до $0,38 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Величина b – постоянная для данной пары ионов.

$$\text{Из (7) следует, что } b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}.$$

Поляризуемость гетерополярной молекулы можно оценить, исходя из следующих соображений. Если гетерополярная молекула находится в электрическом поле напряжённостью E , то на каждый ион в этой молекуле действует сила qE . Эта сила раздвигает положительный и отрицательный ионы и создаёт индуцированный дипольный момент. Если поле направлено вдоль оси молекулы, то условие равновесия ионов в гетерополярной молекуле будет иметь такой вид:

$$-\frac{q^2}{r^2} + \frac{q^2 a^{n-1}}{r^{n+1}} + qE = 0,$$

где r – расстояние между центрами ионов при действии внешнего поля.

Под действием поля каждый из ионов противоположного знака смещается на Δr . Тогда расстояние между центрами положительного и отрицательного ионов увеличится на $2\Delta r$. Для малых полей это увеличение расстояния $2\Delta r$ будет значительно меньше r .

Возникающий индуцированный дипольный момент равен $2q\Delta r$. Этот дипольный момент является дополнительным к основному дипольному моменту (см. ниже), который имеет гетерополярная молекула и при отсутствии внешнего поля.

Мы видели, что поляризуемость электронного смещения a_e обратно пропорциональна коэффициенту упругой связи k (ср. (4)). В случае смещения ионов a_i также связана с коэффициентом упругой связи.

Изменение взаимной потенциальной энергии ионов, вызванное полем, равно при малых смещениях Δr упругой энергии, то есть

$$U(r + 2\Delta r) - U(r) = \frac{k(\Delta r)^2}{2} + \frac{k(\Delta r)^2}{2} = k(\Delta r)^2 \text{ при } \Delta r \rightarrow 0 \quad (8)$$

Продифференцировав (8) два раза по Δr , получим величину k :

$$k = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0} \quad (9)$$

Дипольный момент, образованный увеличением расстояния между ионами на $2\Delta r$, равен $2q\Delta r$. Равновесие иона определяется равенством

$$qE = k\Delta r. \text{ Поэтому } m = \frac{2q^2}{k} E \text{ и}$$

$$a_i = \frac{m}{E} = \frac{2q^2}{k} = \frac{4q^2}{\left. \frac{\partial^2 U(r+2\Delta r)}{\partial(\Delta r)^2} \right|_{\Delta r \rightarrow 0}} \quad (10)$$

Следовательно, зная зависимость потенциальной энергии иона от координат, можно найти поляризуемость ионного смещения того комплекса частиц, с которым связан данный ион.

Легко видеть, что в рассматриваемом случае

$$U(r+2\Delta r) = -\frac{q^2}{r+2\Delta r} + \frac{q^2 a^{n-1}}{n(r+2\Delta r)^{n+1}}$$

и что

$$\left. \frac{\partial^2 U(r+2\Delta r)}{\partial(\Delta r)^2} \right|_{\Delta r \rightarrow 0} = -\frac{8q^2}{a^3} + \frac{4(n+1)q^2}{a^3},$$

так как при $\Delta r = 0$ $r = a$.

Таким образом,

$$a_i = \frac{a^3}{n-1}$$

Расстояние a между центрами ионов может быть оценено как сумма их радиусов $r_1 + r_2$:

$$a_i = \frac{(r_1 + r_2)^3}{n-1},$$

т. е. поляризуемость ионного смещения гетерополярной молекулы сравнима с кубом радиуса иона и, следовательно, по порядку величины близка к электронной поляризуемости атомов и ионов. Вычисление поляризуемости гетерополярной молекулы могло бы быть проведено и при помощи более точной экспоненциальной формулы для энергии отталкивания электронных оболочек. Однако здесь нет необходимости в этом уточнении из-за оценочного характера подсчёта.

Поляризация неэлектронного смещения в молекулах, близких к гомеополярным, по понятным причинам выражена весьма слабо.

Поляризация упруго связанных полярных молекул

Полярными молекулами называются такие молекулы, которые обладают постоянным дипольным моментом m_0 . Если полярные молекулы свободны, то под действием электрического поля они ориентируются по направлению поля в той мере, в какой эта ориентация допускается тепловым движением. Тепловое движение является фактором дезориентации свободных полярных молекул. В тех случаях (для некоторых твёрдых диэлектриков), когда полярные молекулы сильно связаны между собой, под действием поля они могут поворачиваться лишь на малые углы.

Наличие квазиупругой связи между молекулами является причиной того, что эти молекулы под действием поля дают упругую поляризацию смещения, аналогичную разобранным выше типам поляризации.

Допустим, что полярная молекула с дипольным моментом m_0 упруго связана некоторыми силами, например, силами взаимодействия с окружающими полярными молекулами. Эти силы ориентируют нашу молекулу при отсутствии внешнего поля в определённом направлении.

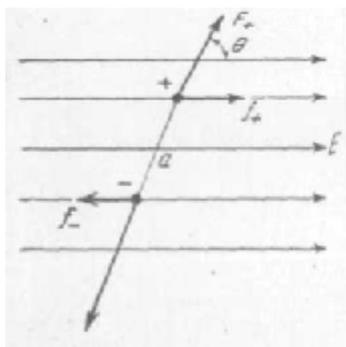


Рис.2

Пусть это направление составляет угол q с направлением поля (рис.2), причём квазиупругие силы, удерживающие полярную молекулу, характеризуются величиной силы F , действующей на единицу заряда; F является, таким образом, напряжённостью некоторого внутреннего поля.

Тогда в отсутствии внешнего поля потенциальная энергия закрепления полярной молекулы будет равна

$$U_0 = -m_0 F ,$$

так как угол между направлением силы F и направлением оси диполя равен нулю. Внешнее поле, создав вращающий момент, повернет полярную молекулу. Вращающий момент, действующий на диполь во внешнем однородном поле, равен, как известно из электростатики,

$$M = m_0 E \sin \left(\hat{m}_0, E \right),$$

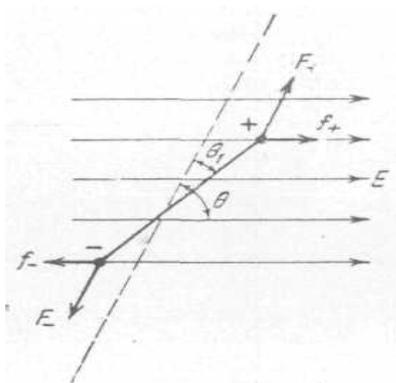


Рис.3

Полярная молекула будет находиться в равновесии, если вращающий момент внешнего поля будет равен обратному вращающему моменту квазиупругой силы F . Пусть это положение будет соответствовать повороту оси диполя на угол q_1 от первоначального положения её (рис. 3). Тогда условие равновесия имеет вид

$$m_0 F \sin q_1 = m_0 E \sin(q - q_1),$$

или

$$\sin q_1 = \frac{E}{F} \sin(q - q_1) \quad (11)$$

Если считать, что полярная молекула сильно закреплена, а внешнее поле не очень велико, тогда очевидно: $q_1 \ll q$, и выражение (11) примет следующий вид:

$$\sin q_1 = \frac{E}{F} \sin q \quad (11a)$$

Поворот полярной молекулы на угол q_1 в направлении поля E будет эквивалентен возникновению некоторого дипольного момента m в направлении поля. Действительно, до поворота диполя составляющая дипольного момента m_0 в направлении поля равна $m_0 \cos q$, а после поворота равна $m_0 \cos(q - q_1)$.

Следовательно, составляющая дипольного момента в направлении поля, возникшая под действием поля, равна

$$m = m_0 \cos(q - q_1) - m_0 \cos q = m_0 \cos q \cdot \cos q_1 + m_0 \sin q \cdot \sin q_1 - m_0 \cos q$$

или

$$m = -2m_0 \sin^2 \frac{q_1}{2} \cos q + m_0 \sin q \cdot \sin q_1 \quad (12)$$

Первым членом правой части (12) ввиду малости q_1 можно по сравнению со вторым членом пренебречь. Следовательно,

$$m = m_0 \sin q \cdot \sin q_1 \quad (12a)$$

или, вставляя (11a) в (12a), получим

$$m = \frac{m_0 \sin^2 q}{F} \cdot E \quad (13)$$

или

$$m = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{m_0 F} \cdot E \quad (14)$$

$m_0 F = |U_0|$ – абсолютная величина энергии закрепления полярной молекулы квазиупругими силами.

Таким образом,

$$m = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{|U_0|} \cdot E$$

Поляризуемость упруго связанной полярной молекулы оказывается равной

$$a_m = \frac{m}{E} = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{|U_0|} \quad (15)$$

Как видно, поляризуемость зависит от того, какой угол q составляет поле с направлением квазиупругой силы, действующей на молекулу. Максимальная поляризуемость имеет место в том случае, когда направление квазиупругой силы, связывающей полярную молекулу, перпендикулярно направлению внешнего поля ($\sin q = 1$), ибо в этом случае вращающий момент, действующий на полярную молекулу, будет наибольшим. Поляризация диэлектрика в связи с этим будет зависеть от направления поля, т.е. будет обладать анизотропией. Максимальная поляризуемость равна

$$a_{m,\max} = \frac{m_0^2}{|U_0|} \quad (15a)$$

Для этого простого случая можно легко перейти к поляризации вещества, содержащего в 1 см^3 n упруго связанных полярных молекул, дипольный момент каждой из которых равен m_0 .

Предположим для простоты, что молекулы ориентированы квазиупругими силами лишь в направлении трёх взаимно перпендикулярных осей и что поле направлено по одной из этих осей (например, по оси x).

Тогда $\frac{n}{3}$ молекул, ориентированных по оси x , не будут подвержены действию вращающего момента внешнего поля; $\frac{2n}{3}$ молекул, ориентированных по осям y и z , повернутся на некоторый малый угол (q_1 – см. выше).

Вследствие этого каждая полярная молекула из этих $\frac{2n}{3}$ молекул будет обладать поляризуемостью, которая может быть определена по формуле (15а), так как углы между полем и осями y и z равны $\frac{p}{2}$.

Электрический момент единицы объёма оказывается равным

$$\mathbf{P} = \frac{2}{3} n a_{m,\max} E = \frac{2}{3} \frac{m_0^2}{|U_0|} n E \quad (16)$$

Эквивалентная поляризуемость каждой из n молекул в 1 см^3 диэлектрика оказывается равной

$$a_{m,\text{эв}} = \frac{2}{3} a_{m,\max} = \frac{2}{3} \frac{m_0^2}{|U_0|}. \quad (17)$$

Таким образом, поляризация упруго связанных полярных молекул зависит не только от величины электрического момента каждой молекулы m_0 , но и от энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

Время установления поляризации упруго связанных полярных молекул порядка 10^{-13} сек.

Поляризация, зависящая от теплового движения

Общие замечания

Рассмотрим теперь поляризацию, которая хотя и обуславливается действием электрического поля, но зависит от теплового движения частиц.

В любом диэлектрике имеется определённое количество заряженных частиц, которые относительно слабо связаны с окружающими частицами. Эти заряженные частицы при своём тепловом движении перемещаются на расстояния, сравнимые или большие размеров молекул.

Электрическое поле вносит некоторый порядок в хаотическое движение заряженных частиц. В результате этого в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, создающее в диэлектрике некоторый электрический момент. Такое распределение слабо связанных заряженных частиц в диэлектрике является поляризацией, которая сильно зависит от интенсивности теплового движения, т.е. от температуры.

Частицами, которые реагируют на внешнее электрическое поле, могут быть полярные молекулы, группы молекул, объединённые в более или

менее сложные полярные радикалы, отдельные ионы и, наконец, более или менее сложные заряженные комплексы молекул.

Наиболее простым видом поляризации, зависящей от теплового движения заряженных частиц, является поляризация, обусловленная движением отдельных ионов внутри диэлектрика. Движение ионов ограничено значительными потенциальными барьерами. Будем называть такую поляризацию «ионных перебросов» тепловой ионной поляризацией.

Другим также простым и часто встречающимся видом поляризации является поляризация ориентации слабо связанных полярных молекул. Назовём такую поляризацию тепловой ориентационной поляризацией.

Основные закономерности для всех разновидностей поляризации, связанной с тепловым движением, имеют общий характер и поэтому могут рассматриваться с одной общей точки зрения.

Будем рассматривать поляризацию, обусловленную движением отдельных слабо связанных ионов в диэлектрике – тепловую ионную поляризацию – как простейшую модель поляризации разбираемого вида.

В связи с этим рассмотрим сначала основные закономерности тепловой ионной поляризации с тем, чтобы потом применить их к другим видам поляризации, связанной с тепловым движением, в частности, к тепловой ориентационной поляризации.

Тепловая ионная поляризация

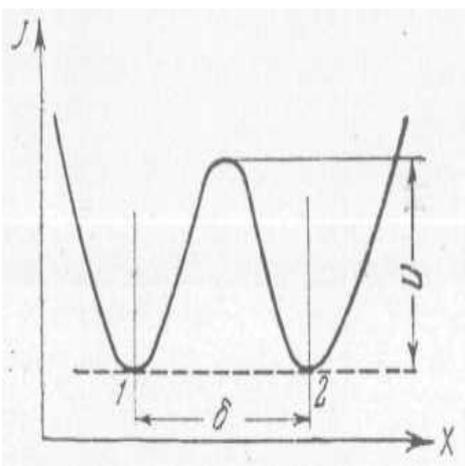


Рис.4

Пусть твёрдый диэлектрик построен из ионов или содержит ионные примеси. Допустим, что движение иона ограничено определённой областью. Это значит, что ион находится под действием окружающих его частиц (тоже ионов или молекул), причём потенциальная энергия иона имеет относительно минимальное значение в ограниченном пространстве. Допустим далее, что ион может находиться также и в соседнем положении, в котором потенциальная энергия иона имеет относительный минимум той же глубины

(рис.14). Расстояние между этими двумя возможными положениями иона обозначим через d .

Вероятность переброса иона из 1-го положения во 2-е (рис.14) и обратно зависит от величины местного максимума потенциальной энергии иона U , который разделяет положения 1 и 2, и от температуры.

Тепловое движение ионов в диэлектрике (негазообразном) состоит из колебаний в месте закрепления и перемещений на некотором пути «свободного» пробега от одного места закрепления до другого. Эти перемещения могут совершать только те ионы, которые имеют энергию теплового

движения, достаточную для преодоления местного потенциального барьера U . Вероятность того, что частица, участвующая в тепловом движении, имеет энергию, большую U или равную U , равна, согласно статистике

Больцмана, $e^{-\frac{U}{kT}}$, где T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. В закреплённом положении (1 или 2 на рис.14) ион совершает колебания с частотой n , которая определяется упругостью сил связи в месте закрепления. В отсутствии внешней силы все направления перебросов ионов через местный потенциальный барьер равновероятны. Число ионов, перебрасывающихся в единицу времени и в единице объёма через барьер в данном направлении, например, положительном направлении по оси x , можно выразить как

$$n = \frac{n_0}{6} \cdot n \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (18)$$

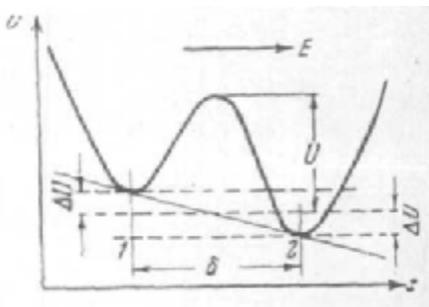


Рис.5

где n_0 – общее число рассматриваемых слабо связанных ионов в единице объёма диэлектрика. Действительно, вследствие хаотичности теплового движения можно считать, что вдоль каждой из трёх взаимно перпендикулярных осей в пространстве движется одна треть ионов n_0 ; половина из них, т.е. $\frac{n_0}{6}$, движется в направлении положительной оси x . Число “попыток”

перескочить через потенциальный барьер U равно $\frac{n_0}{6} n$, так как именно n раз в секунду колеблющийся ион будет двигаться в направлении положительной оси x . Однако из всех этих “попыток” перескока только те увенчаются успехом, для которых энергия движения, иона будет равна или больше U , т. е. для получения числа действительно перескочивших через потенциальный барьер ионов необходимо величину $\frac{n_0}{6} n$ помножить на

вероятность $e^{-\frac{U}{kT}}$.

При отсутствии внешнего поля число ионов, перебрасывающихся из положения 1 в положение 2, равно числу ионов, перебрасывающихся в противоположном направлении, и распределение ионов равномерно.

Если наложить внешнее поле E , то картина существенно изменится. Пусть внешнее поле направлено по оси x . Если поле однородно, то потенциальная энергия иона в этом поле должна изменяться с расстоянием линейно. Кривая изменения полной потенциальной энергии с расстоянием будет являться результатом наложения кривой, показанной на рис.14, и наклонной прямой (рис.15).

Высота потенциального барьера, который должен преодолеть ион при переходе из положения 1 в положение 2, будет меньше, чем при обратном переходе. Нетрудно видеть, что в первом случае потенциальный барьер равен $U - \Delta U$, а во втором $U + \Delta U$, где ΔU – изменение потенциальной энергии, вызванное наложением поля E , на расстоянии $\frac{d}{2}$ (рис. 15).

Если заряд иона равен q , то $\Delta U = \frac{qEd}{2}$. Естественно, что в направлении поля, т. е. из положения 1 в положение 2, будет перебрасываться в единицу времени большее число ионов, чем в обратном направлении.

Обозначим $\frac{1}{3}$ числа ионов в единице объёма, занимающих положения 1, через n_1 и соответственно занимающих положения 2 – через n_2 . Естественно, что $n_1 + n_2 = \frac{n_0}{3}$. Тогда бесконечно малое изменение dn_1 за время dt можно в первом приближении (при $U > kT$) выразить следующим образом:

$$dn_1 = \left(-n_1 n \cdot e^{-\frac{U-\Delta U}{kT}} + n_2 n \cdot e^{-\frac{U+\Delta U}{kT}} \right) \quad (19)$$

Обозначим, далее, уменьшение числа ионов в положениях 1, равное увеличению числа ионов в положениях 2, через Δn . Очевидно, что $\Delta n = \frac{n_0}{6} - n_1 = n_2 - \frac{n_0}{6}$, так что $n_2 - n_1 = 2\Delta n$.

Вставляя Δn в дифференциальное уравнение (19) и рассматривая пока только слабые поля, для которых $\Delta U \ll kT$ и справедливо приближённое равенство $e^{\pm \frac{U}{kT}} = 1 \pm \frac{\Delta U}{kT}$, получим:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} + \frac{n_0}{3} \frac{\Delta U}{kT} n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \quad (20)$$

Нахождение зависимости Δn от времени путём интегрирования дифференциального уравнения (20) не представляет никакого труда, если считать, что поле, действующее на каждый ион, равно среднему макроскопическому полю в диэлектрике, и, следовательно, при установлении поляризации не изменяется. Хотя на самом деле это и не так, но чтобы избежать здесь громоздких выкладок, будем приближённо считать пока, что $E = const$ и, следовательно, $\Delta U = const$. Введём обозначение

$$t = \frac{e^{-\frac{U}{kT}}}{2n} \quad (21)$$

Решая уравнение (20), получим:

$$\Delta n = C e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{n_0 \Delta U}{6kT}$$

где C – произвольная постоянная, равная $-\frac{n_0\Delta U}{6kT}$ при условии, что при $t = 0$ Δn также равно нулю.

Таким образом,

$$\Delta n = \frac{n_0\Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{t}} \right) = \frac{n_0qEd}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{t}} \right) \quad (22)$$

Величину t можно назвать временем релаксации слабо связанных ионов; она определяет скорость увеличения величины t со временем после наложения поля. В стационарном состоянии, которое рассматривается в этой главе, т. е. при $t = \infty$

$$\Delta n_{\infty} = \frac{n_0\Delta U}{6kT} = \frac{n_0qEd}{12kT} \quad (23)$$

Таким образом, наложение электрического поля создаёт асимметрию в распределении слабо связанных ионов в диэлектрике даже в том случае, если энергия, которую приобретает ион под действием поля, недостаточна для срыва его с места закрепления. Активизирующую роль здесь играет тепловое движение, а поле создаёт лишь избыточный направленный переброс ионов, сорванных тепловым движением. Неравномерность распределения зарядов увеличивается с момента наложения поля до тех пор, пока избыток ионов, перемещающихся под действием поля, не будет компенсироваться обратной ионной диффузией. Неравномерное распределение ионов, установившееся вышеописанным образом, создаёт обратное поле, т. е. является по существу поляризацией, которая и была названа выше *тепловой ионной поляризацией*.

Воспользуемся выражением (23) для вычисления электрического момента единицы объёма диэлектрика P , обусловленного указанной неравномерностью распределения ионов.

Напомним, что это выражение справедливо только в том случае, когда работа поля (или вообще внешней силы) на пути “свободного” пробега иона мала по сравнению с энергией теплового движения ($\Delta U \ll kT$).

Каждый избыточно переброшенный ион создаёт дипольный момент, равный $\Delta p = qd$. Поэтому электрический момент единицы объёма найдётся так:

$$P = \Delta n \cdot \Delta p = \frac{n_0qEd}{12kT} qd = \frac{n_0q^2Ed^2}{12kT} \quad (24)$$

Отсюда следует, что эквивалентная поляризуемость равна

$$a_T = \frac{P}{n_0E} = \frac{q^2d^2}{12kT} \quad (25)$$

С увеличением температуры P и a_T падают. Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение препятствует упорядоченному движению частиц. Следует отметить, что эквивалентная поляризуемость каждого иона, определяемая выражением (25), сильно отличается от поля-

ризуемости при квазиупругом смещении. Действительно, эта последняя была определена как коэффициент пропорциональности между напряжённостью поля и индуцированным электрическим моментом. В случае поляризации смещения поляризуемость определяется отношением квадрата заряда к коэффициенту упругости заряженной частицы. Здесь же дополнительный момент, образованный перемещением каждой частицы, постоянен и не зависит от поля. Поэтому поляризуемость каждого иона обратно пропорциональна напряжённости поля: $a = \frac{\Delta p}{E} = \frac{qd}{E}$, т.е. не является коэффициентом, не зависящим от напряжённости поля.

Электрический момент единицы объёма зависит от E только потому, что от него зависит число избыточно перебрасываемых ионов (в первом приближении прямо пропорционально).

Тепловая ориентационная поляризация

Рассмотрим теперь поляризацию ориентации полярных молекул, зависящую от теплового движения. В предыдущем параграфе мы рассмотрели ориентацию полярных молекул, связанных квазиупругими силами; такого рода ориентация практически не зависит от теплового движения.

Если полярные молекулы не связаны между собой или связь между ними невелика, то движение их под действием поля имеет характер более или менее свободного вращения. Электрическое поле вызывает некоторую ориентацию полярных молекул, которой препятствует тепловое движение. Возникает ориентационная поляризация, зависящая от теплового движения.

Вычисление электрического момента единицы объёма, обусловленного этой поляризацией, можно произвести весьма простым способом, пользуясь аналогией между тепловой ориентационной и тепловой ионной поляризациями.

Предположим, что полярные молекулы распределены вполне хаотично: вероятность направления их осей вдоль трёх взаимно перпендикулярных осей одинакова. В случае сильной упругой связи между молекулами каждая полярная молекула только колеблется вокруг некоторой оси. В отличие от этого, свободное вращение полярных молекул в вязкой среде можно трактовать в простейшем случае следующим образом. Каждую полярную молекулу, находящуюся в равновесном положении, можно считать расположенной вдоль одной из трёх пространственных координат осей. Ввиду слабой связи между молекулами каждая молекула может при своём тепловом движении оторваться от своих соседей и перейти в другое равновесное положение. Переход этот осуществляется поворотом на 180° , так как вращение молекулы, оторвавшейся от своих соседей, свободно. Указанный процесс не вносит никакого порядка в распределение молекул, поэтому можно считать, что вдоль каждой из пространственных осей в лю-

бой момент времени расположена $\frac{1}{3}$ всех молекул, и при отсутствии поля повороты, имеющие взаимно противоположное направление, равновероятны. Наложение электрического поля вносит асимметрию в хаотичное распределение полярных молекул по осям.

Далее процесс можно рассматривать как вполне аналогичный тепловой ионной поляризации.

Слабо связанный ион переходит из одного равновесного положения в другое, двигаясь поступательно. Слабо связанная полярная молекула переходит из одного равновесного положения в другое, двигаясь вращательно.

Наложение поля увеличивает число поворотов по направлению поля и уменьшает число обратных поворотов. В стационарном состоянии при действии поля большее число диполей оказывается повернутым в направлении поля, чем против поля. Ввиду этого диэлектрик приобретает некоторый электрический момент единицы объёма.

Если поле направлено вдоль оси x , то число молекул, участвующих в поляризации, равно $\frac{n_0}{3}$ (где n_0 – число полярных молекул в 1см^3 диэлектрика), так как симметрия распределения молекул по двум, другим осям y и z под действием поля не нарушится.

В положении 1 полярная молекула направлена обратно полю, в положении 2 она направлена по полю. Наложение поля увеличит потенциальную энергию полярной молекулы в положении 1 на m_0E и уменьшит потенциальную энергию в положении 2 тоже на m_0E .

Изменение потенциальной энергии диполя в равновесном положении, вызванное действием электрического поля, равно $\Delta U = \frac{2m_0E}{2} = m_0E$.

Как указывалось, в стационарном состоянии при действии электрического поля число диполей, повернутых в направлении поля, будет превышать число диполей, повернутых против поля.

Разность между этими числами диполей даёт некоторый электрический момент.

Избыточное число диполей нетрудно подсчитать с помощью формулы (23). Эта формула даёт число частиц, избыточно переброшенных в направлении поля:

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} = \frac{n_0 m_0 E}{6kT} \quad (26)$$

Легко видеть, что некомпенсированная составляющая электрического момента в этом случае будет определяться удвоенным числом избыточно переброшенных в направлении поля диполей, т.е. разностью между числом диполей, направленных по полю, и числом диполей, направленных против поля. Таким образом,

$$I = 2\Delta n m_0 = (n_2 - n_1) m_0 = \frac{n_0 m_0^2}{3kT} E \quad (27)$$

а средняя составляющая дипольного момента в направлении поля, отнесённая к каждой молекуле, равна

$$\bar{m} = \frac{I}{n_0} = \frac{m_0^2}{3kT} E \quad (28)$$

Отсюда эквивалентная поляризуемость

$$a_{mT} = \frac{\bar{m}}{E} = \frac{m_0^2}{3kT} \quad (29)$$

Итак, оба простейших типа поляризации, связанной с тепловым движением, в первом приближении могут быть рассчитаны совершенно аналогично.

В обоих случаях электрический момент единицы объёма уменьшается с увеличением температуры. Необходимо отметить, что величина потенциального барьера, разделяющего соседние равновесные положения частицы, не входит в выражение для электрического момента единицы объёма как в первом, так и во втором случае. Однако, несомненно, что работа отрыва полярной молекулы от её соседней или отрыва иона от его окружения должна оказывать влияние на ход процесса.

Ввиду того, что срыв частицы происходит за счёт энергии теплового движения, а не за счёт работы поля, которое недостаточно велико для этого, потенциальный барьер не оказывает влияния на поляризацию, если достигнуто стационарное состояние. Величина потенциального барьера определяет лишь время установления поляризации, так называемое время релаксации (ср. (21)). В ряде диэлектриков время установления тепловой поляризации может иметь относительно большое значение. Во всяком случае время установления поляризации, связанной с тепловым движением, несравненно больше, чем время установления всех видов поляризации смещения.

Это обстоятельство играет большую роль в явлении диэлектрических потерь, особенно в тех случаях, когда период приложенного переменного напряжения сравним со временем установления поляризации.

При постоянном напряжении практически имеет значение только стационарное состояние диэлектрика, так как процесс установления даже тепловой поляризации протекает практически очень быстро.

В приведённых расчётах мы допустили, что работа поля гораздо меньше энергии теплового движения $\frac{qEd}{2} \ll kT$ (для ионов) и $m_0E \ll kT$ (для полярных молекул). При больших напряжённостях поля электрический момент единицы объёма перестаёт быть прямо пропорциональным полю, а стремится к некоторому постоянному значению. В случае тепловой ионной поляризации при больших напряжённостях поля насыщение наступит тогда, когда работа поля при перемещении иона больше энергии теплового движения: $\Delta U = \frac{qEd}{2} \gg kT$.

В случае ориентационной поляризации насыщение наступит, когда $\Delta U = m_0 E \gg kT$.

Насыщение при ионной тепловой поляризации обозначает, что скорость обратной диффузии очень мала по сравнению со скоростью сноса ионов под действием поля. Поэтому стационарное состояние наступает тогда, когда практически все слабо связанные ионы пройдут путь d в направлении поля. Ясно, что тогда электрический момент единицы объёма станет максимальным и не зависящим от поля. Задавая значение d , легко определить порядок величины напряжённости поля, при котором диэлектрик будет находиться в состоянии, близком к насыщению. Величина d имеет молекулярные размеры. Для наименее плотной структуры диэлектрика d можно положить равным примерно 10^{-7} см.

Будем считать, что насыщение близко, если $\Delta U = kT$ или $\frac{qEd}{2} = kT$.

При температуре 300° К это условие будет выполнено, если

$$E_{\text{нас}} = \frac{2kT}{qd} = \frac{2 \cdot 4 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ CGSE} = 6 \cdot 10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}} \approx 10^6 \frac{\text{в}}{\text{см}}$$

Для диэлектриков с плотной структурой d порядка 10^{-8} см $E_{\text{нас}} \approx 10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$.

Как видно, электрическое насыщение, т.е. состояние, при котором диэлектрическая поляризация перестаёт увеличиваться с ростом внешнего поля, может наступить только при очень больших полях.

Величина дипольного момента полярных молекул разных веществ хорошо известна, поэтому легко оценить, при каких полях диэлектрик, содержащий полярные молекулы, будет близок к электрическому насыщению: $m_0 \approx 10^{-18}$ CGSE, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрга, если $T=300^\circ$ К. Тогда

$E_{\text{нас}} \approx \frac{kT}{m_0} = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-18}} = 4 \cdot 10^4 \text{ CGSE} \approx 10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$, т.е. станет равным kT только при

напряжённости поля порядка $10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$. При напряжённости поля $10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}}$ можно во всяком случае считать, что условие $m_0 E \ll kT$ выполнено.

Однако уже при полях с напряжённостью $> 10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}}$ $m_0 E$ становится сравнимым с kT , и прямая пропорциональность между \bar{m} и E нарушается.

При $\frac{m_0 E}{kT} > 1$ тепловое движение почти не препятствует ориентации

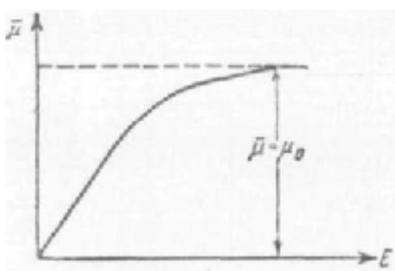


Рис. 6

диполей в направлении поля, и преобладающая часть полярных молекул ориентируется полем. Тогда средний дипольный момент \bar{m} становится равным m_0 и перестаёт зависеть от поля. Зависимость \bar{m} от E изображена на рис.6.

Точное решение задачи об электрическом насыщении диэлектрика, содержащего поляр-

ные молекулы, возможно только при строгом вычислении величины поляризуемости.

Приближённое вычисление, которое нами проделано по аналогии с тепловой ионной поляризацией, не позволяет количественно правильно решить эту задачу.

Приведём более строгий вывод величины поляризуемости ориентации полярных молекул, данный в своё время Дебаем. Пусть диполь составляет с направлением поля некоторый угол q . Тогда потенциальная энергия этого диполя в электрическом поле

$$U = -m_0 E \cos q$$

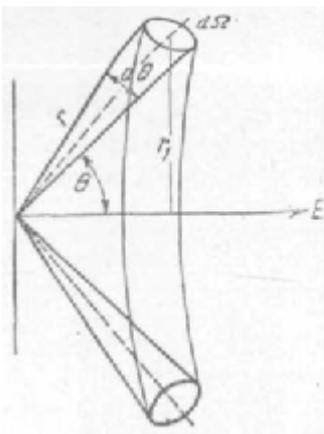


Рис. 7

Составляющая дипольного момента полярной молекулы в направлении поля будет равна $m_0 \cos q$. Задача вывода заключается в том, чтобы определить среднюю составляющую дипольного момента полярной молекулы в направлении поля. Выделим бесконечно малый объёмный угол $d\Omega$ (рис. 7), заключающийся между двумя коническими поверхностями, образующие которых составляют с полем углы q и $q + dq$.

Тогда число полярных молекул, заключающихся в этом объёмном угле $d\Omega$, будет прямо пропорционально вероятности расположения диполя под углом q к полю, т.е. вероятности того, что полярная молекула имеет энергию теплового движения, равную $-m_0 E \cos q$ и элементу объёмного угла

$$dN \sim e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega$$

$$dN = A_1 e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega \quad (30)$$

где A_1 – постоянный коэффициент.

Составляющая дипольного момента всех этих молекул в направлении поля равна

$$dm = m_0 \cos q \cdot dN = m_0 A_1 \cos q \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega \quad (31)$$

Для того чтобы подсчитать среднюю составляющую дипольного момента в направлении поля, нужно, очевидно, просуммировать составляющие моменты всех молекул по всему объёму и разделить на число всех молекул в данном объёме:

$$\bar{m} = \frac{\int_{\Omega} dm}{\int_{\Omega} N} = \frac{\int_{\Omega} m_0 A_1 \cos q \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega}{\int_{\Omega} A_1 \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega} \quad (32)$$

Объёмный угол $d\Omega$ опирается на кольцо, вырезанное на сфере, двумя коническими поверхностями, его заключающими.

Площадь этого кольца равна длине его окружности, умноженной на ширину кольца, т.е. на rdq . Длина окружности кольца равна $2p \cdot r_1 = 2p \cdot r \sin q$. Площадь поверхности кольца оказывается равной $dS = 2p \cdot r \sin q \cdot rdq = 2pr^2 \sin q \cdot dq$. Значит $d\Omega = \frac{dS}{r^2} = 2p \sin q \cdot dq$.

Для того чтобы проинтегрировать по всему объёму, мы должны менять q в пределах от 0 до p . Следовательно,

$$\bar{m} = \frac{\int_0^p 2pm_0 e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} \cos q \sin q \cdot dq}{\int_0^p 2p \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} \sin q \cdot dq} \quad (33)$$

или, введя обозначения $\cos q = y$ и $\frac{m_0 E}{kT} = a$, после несложных преобразований получим:

$$\bar{m} = m_0 \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy} \quad (34)$$

Интеграл в числителе выражения (34) берётся по частям. Он равен

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy = \left(\frac{1}{a} e^{ay} y - \frac{1}{a^2} e^{ay} \right)_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) + \frac{1}{a^2} (e^{-a} - e^a)$$

Интеграл в знаменателе выражения (34) равен

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy = \left(\frac{1}{a} e^{ay} \right)_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a})$$

Подставляя значения этих интегралов в (34), получим:

$$\frac{\bar{m}}{m_0} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a} = L(a)$$

Функция $L(a)$, называемая функцией Ланжевена, при малых значениях $a = \frac{m_0 E}{kT}$ (т.е. при не очень сильных полях и при достаточно высоких температурах) может быть разложена в быстро сходящийся ряд. Тогда

$$\bar{m} = m_0 L(a) = m_0 \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \right) = \frac{m_0 a}{3} \left(1 - \frac{a^2}{15} + \dots \right) \quad (36)$$

Подставляя значение a , имеем:

$$\bar{m} = \frac{m_0^2 E}{3kT} \left(1 - \frac{m_0^2 E^2}{15k^2 T^2} + \dots \right) \quad (36a)$$

Если $\frac{m_0 E}{kT} < 1$, то $\frac{m_0^2 E^2}{15k^2 T^2}$ и все последующие члены ряда можно отбросить за малостью их по сравнению с единицей. Тогда

$$\bar{m} = \frac{m_0^2 E}{3kT} \quad (36б)$$

При малых полях средняя составляющая дипольного момента прямо пропорциональна напряжённости поля, причём выражение (36б) полностью совпадает с выражением (29), полученным более простым, но менее строгим способом. Поляризуемость полярных молекул поэтому по-прежнему равна $\frac{m_0^2}{3kT}$.

Выражение (36a) показывает, что в сильных полях, когда потенциальная энергия диполя во внешнем поле сравнима с энергией теплового движения ($m_0 E$ сравнимо с kT), средняя составляющая дипольного момента \bar{m} в направлении поля не пропорциональна полю. При увеличении поля \bar{m} растёт, доходя до известного предела. При очень больших полях, которые были оценены выше, величина \bar{m} делается не зависящей от поля. Выражение (36a) является более точным, чем выражение (36б), так как относится не только к малым, но и к большим полям, отражая явление насыщения. Однако сравнение с экспериментальными данными показало, что и равенство (36a) не даёт удовлетворительного согласия с опытными данными (см. ниже).

В заключение этого параграфа укажем, что поляризация, возникающая в диэлектрике под действием электрического поля, имеет обычно сложный характер, являясь совокупностью отдельных простейших видов поляризации.

Электрический момент единицы объёма реального диэлектрика подсчитывается как сумма дипольных моментов, обусловленных различными видами поляризации.

Согласно изложенному, простейшие виды поляризации можно объединить в два основных класса: поляризация смещения, почти не зависящая от температуры, и поляризация, обусловленная перемещением слабо связанных частиц, зависящая от температуры.

Поэтому общий электрический момент равен

$$P = n(a_0 + a_1)E \quad (37)$$

где n – число участвующих в поляризации частиц в 1 см^3
 E – напряжённость поля, действующего на молекулу;
 a_0 – поляризуемость смещения, не зависящая от температуры;
 a_1 – поляризуемость, зависящая от температуры.

В свою очередь, $a_0 = a_e + a_i + a_m$, где a_e – поляризуемость электронного смещения, a_i – поляризуемость ионного смещения и a_m – поляризуемость, обусловленная смещением упруго связанных диполей. Для диэлектриков, не содержащих сильно связанных полярных молекул, $a_m = 0$ и $a_0 = a_e + a_i$. Величина a_1 может быть либо эквивалентной поляризуемостью дипольной ориентации, либо эквивалентной поляризуемостью, характеризующей тепловую ионную поляризацию.

В общем случае число слабо связанных частиц, участвующих в поляризации n_1 зависящей от теплового движения, меньше, чем число частиц, подверженных поляризации смещения n_0 . Поэтому

$$P = (n_0 a_0 + n_1 a_1)E \quad (37a)$$

Перейдём теперь к весьма существенному вопросу о том, как связана диэлектрическая проницаемость диэлектрика с электрическим моментом единицы объёма P , а следовательно, и с молекулярными величинами – поляризуемостями.

Действующее поле в диэлектрике

Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов

В предыдущих параграфах были рассмотрены процессы, обуславливающие возникновение поляризации диэлектрика, находящегося в электрическом поле. Каждый отдельный вид поляризации был охарактеризован некоторой молекулярной константой, названной поляризуемостью. При этом величина поляризуемости была связана с другими молекулярными константами диэлектрика для простейших, видов поляризации.

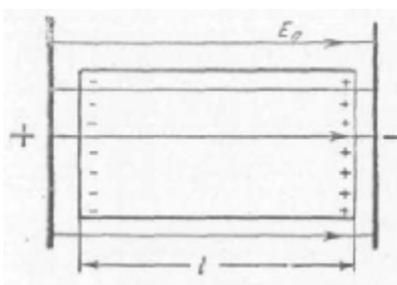


Рис.8

В этом параграфе необходимо решить задачу о том, как связать макроскопические параметры, характеризующие поляризованный диэлектрик с молекулярными константами (в частности, с поляризуемостью).

Согласно выше изложенному, каждая единица объёма диэлектрика под действием поля приобретает электрический момент P . Электрический момент всего диэлектрика можно найти, если диэлектрик однороден и

поле однородно, как произведение P на объём диэлектрика $V = lS$.

$$M = P \cdot lS \quad (38)$$

где l – длина диэлектрика в направлении поля, а S – площадь сечения.

Тот же электрический момент M можно получить, помножив поверхностный связанный заряд Q , который неизбежно имеет место при любой поляризации, на длину l диэлектрика в направлении поля (рис.8):

$$M = Ql$$

Следовательно,

$$P \cdot Sl = Ql; \quad P = \frac{Q}{S} = s \quad (39)$$

где s – плотность поверхностного заряда на поверхностях диэлектрика, перпендикулярных полю.

Таким образом, всякий поляризованный диэлектрик можно заменить неполяризованным диэлектриком, поверхности которого несут некоторый поверхностный заряд. Это означает, что поляризация диэлектрика эквивалентна образованию некоторого заряда на его поверхности.

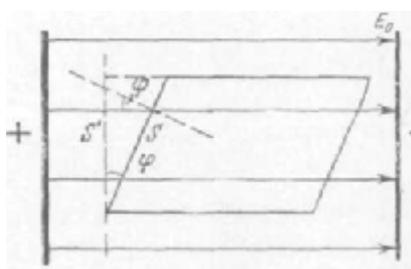


Рис.9

Если поверхность диэлектрика не перпендикулярна полю, то плотность заряда, возникновение которого эквивалентно поляризации, связана с электрическим моментом единицы объёма несколько сложнее (рис.9). Электрический момент диэлектрика M по-прежнему равен $M = P \cdot V = Q \cdot l$ (где V – объём диэлектрика).

Однако объём диэлектрика V равен длине его в направлении поля, умноженной на площадь проекции торцевой поверхности на плоскость, перпендикулярную полю $V = lS'$. Легко видеть, что $S' = S \cos j$, где j – угол между направлением нормали к торцевой поверхности диэлектрика и направлением поля. Таким образом,

$$P = \frac{Ql}{lS'} = \frac{Q}{S \cos j} = \frac{s}{\cos j}; \quad s = P \cos j \quad (40)$$

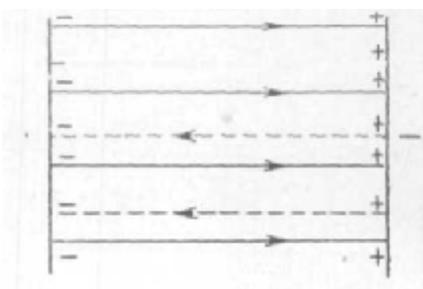


Рис.10

На поверхности диэлектрика, перпендикулярной полю, плотность заряда максимальна; на поверхности, параллельной полю, плотность заряда равна нулю. Пользуясь величиной плотности заряда на поверхности поляризованного диэлектрика, можно установить, как влияет поляризация диэлектрика на напряжённость электрического поля.

Пусть диэлектрик находится в электрическом поле, напряжённость которого в вакууме (т.е. при отсутствии диэлектрика) равна E_0 . Поляризация диэлектрика, как мы видели, эк-

вивалентна возникновению на его поверхностях, пронизываемых силовыми линиями, некоторого заряда плотностью s . Нетрудно видеть, что этот заряд создаёт в диэлектрике некоторое поле, обратное по направлению внешнему, напряжённость которого равна $4ps = 4pP$ (если поверхность диэлектрика перпендикулярна полю) (рис. 10).

Напряжённость среднего макроскопического поля в диэлектрике равна разности напряжённости поля при отсутствии диэлектрика E_0^* и напряжённости обратного поля поляризации

$$E_{cp} = E_0 - 4pP \quad (41)$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ по определению равна отношению $\frac{E_0}{E_{cp}} = \epsilon$. Вставляя $E_0 = \epsilon E_{cp}$ в (41) и выражая E_{cp} , получим:

$$E_{cp} = \frac{4pP}{\epsilon - 1} \quad (42)$$

Напряжённость среднего макроскопического поля легко связать с разностью потенциалов. В случае однородного поля $E_{cp} = \frac{U}{l}$, где U – разность потенциалов, приложенная к слою диэлектрика толщиной l .

Однако нельзя думать, что это же поле действует на каждую молекулу диэлектрика. Для каждой молекулы диэлектрик уже не является непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ .



Рис. 11

Каждая молекула отделена от остальных, причём остальные молекулы определённым образом группируются вокруг неё; каждая данная молекула находится, прежде всего, в поле действия окружающих молекул. Это поле изменяется при наложении внешнего поля, так как молекулы поляризуются, действуя в свою очередь на окружающие. В результате поле, действующее на молекулу (назовём его действующим полем), отличается от среднего макроскопического.

Оно складывается из двух полей: среднего макроскопического поля и поля, обусловленного действием поляризованных частиц диэлектрика на рассматриваемую частицу.

Имеется много попыток подсчитать напряжённость действующего поля. Впервые метод подсчёта действующего поля был указан Лоренцем. Правильность общего принципа, положенного в основу этого метода, несомненна.

Однако Лоренц дал окончательную формулу для напряжённости действующего поля только для частного случая. Метод подсчёта действующего поля по Лоренцу состоит в следующем. Действие всех молекул диэлектрика на данную молекулу при наличии внешнего поля разбивается

* E_0 часто обозначается буквой D и называется индукцией или смещением.

на две части. В диэлектрике мысленно вырезается сфера, в центре которой находится данная молекула (рис.11). Радиус сферы r должен быть значительно больше расстояния между молекулами. Тогда вне сферы можно считать диэлектрик непрерывной средой. С другой стороны, радиус сферы должен быть достаточно мал по сравнению с расстоянием между электродами. Обοим этим условиям легко удовлетворить, взяв радиус сферы равным нескольким десяткам или сотням атомных расстояний. Будем характеризовать действие молекул, находящихся вне сферы, на нашу молекулу некоторым полем с напряжённостью E_1 , дополнительным к макроскопическому.

Действие молекул, находящихся внутри сферы, на нашу молекулу будем характеризовать некоторым полем, также дополнительным к макроскопическому, с напряжённостью E_2 .

Тогда напряжённость действующего поля равна

$$E = E_{cp} + E_1 + E_2 \quad (43)$$

Для вычисления E_1 мы должны представить, что все молекулы, находящиеся внутри сферы, кроме данной, изъяты. Однако ввиду того, что пустая сферическая полость с радиусом r не существует на самом деле, искажения поля в диэлектрике она вызвать не может. Поэтому поле не только внутри, но и вне нашей сферы мы должны считать однородным. На поверхности диэлектрика, граничащего с рассматриваемой сферической

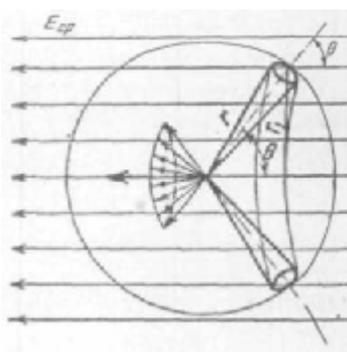


Рис. 12

выемкой, мы должны представить себе некоторый поверхностный заряд, так как диэлектрическая проницаемость внутри выемки и вне неодинакова (поскольку мы мысленно изъяли из выемки молекулы).

Плотность этого заряда s связана с электрическим моментом P единицы объёма диэлектрика и углом q между нормалью к поверхности сферы и направлением поля: $s = P \cos q$ (рис.12). Напряжённость поля E_1 найдётся как геометрическая сумма напряжённостей, созданных каждым элементарным зарядом поверхности сферы dq в центре сферы. Элементарный заряд $dq = s \cdot dS$; dS – элемент поверхности сферы. Этот элемент поверхности будем считать кольцевым.

Все точки этого кольца находятся на расстоянии радиуса сферы r от центра и соответствуют одному и тому же углу q . Радиус кольца $r_1 = r \sin q$. Ширина кольца равна rdq . Следовательно, площадь поверхности кольца $dS = 2\pi r_1 \cdot rdq = 2\pi r^2 \sin q \cdot dq$. Напряжённость поля, созданная в центре сферы каждым точечным зарядом, находящимся на поверхности сферы, направлена по диаметру, проходящему через данную точку поверхности кольца. Векторы напряжённостей поля, созданные всеми точками заряженной поверхности кольца, лежат на поверхности конуса с вершиной в центре сферы.

Разложим каждый из этих векторов на две составляющие – параллельную среднему макроскопическому полю E_{cp} и перпендикулярную. Все перпендикулярные составляющие в силу симметрии взаимно уничтожатся. Параллельные же составляющие будут направлены в сторону макроскопического поля E_{cp} (согласно знаку заряда на сфере (ср. рис. 11)).

Таким образом, поле, созданное рядом на сфере в центре её, будет направлено в ту же сторону, что и макроскопическое поле в диэлектрике, так как все остальные кольцевые участки сферы дают результат, вполне аналогичный полученному для одного участка.

Для того чтобы найти напряжённость поля dE_1 от одного кольцевого участка, необходимо сложить только параллельные макроскопическому полю составляющие напряжённости поля, созданного каждым точечным зарядом на поверхности кольца.

Эта напряжённость поля оказывается равной

$$dE_1 = \frac{dq}{r^2} \cdot \cos q$$

Но заряд на поверхности кольца

$$dq = s \cdot dS = s \cdot 2pr^2 \sin q \cdot dq = 2p Pr^2 \sin q \cos q \cdot dq \quad (44)$$

следовательно, $dE_1 = 2pP \sin q \cos^2 q \cdot dq$.

Полную величину напряжённости поля E_1 получим путём интегрирования (44) по q в пределах от 0 до p (а не до $2p$, так как элемент поверхности имеет вид кольца):

$$E_1 = \int_0^p 2pP \sin q \cos^2 q \cdot dq = -2pP \int_{+1}^{-1} \cos^2 q \cdot d(\cos q)$$

Результат интегрирования даёт одну часть внутреннего поля

$$E_1 = \frac{4}{3} pP \quad (45)$$

Следовательно, действующее поле равно

$$E = E_{cp} + \frac{4}{3} pP + E_2 \quad (46)$$

Вопрос о величине напряжённости поля E_2 , т.е. поля действия молекул, лежащих внутри сферы, в непосредственной близости к данной молекуле не может быть решён независимо от структуры данного вещества. При хаотическом распределении молекул (в газе или неполярной жидкости) можно допустить, что для каждой молекулы из находящихся внутри сферы Лоренца всегда можно найти другую, действие которой на нашу молекулу компенсирует действие первой и $E_2 = 0$.

Следует, впрочем, оговорить, что даже при хаотическом распределении молекул эта компенсация имеет место лишь в среднем, а не в каждый данный момент, для каждой данной молекулы (флуктуации при тепловом движении). Для неполярных молекул эти соображения о компенсации действия ближайших молекул подкрепляются точными вычислениями. Однако в случае полярных молекул, особенно тогда, когда плотность

их велика (в конденсированных фазах), компенсация действия ближайших молекул не имеет места. Каждая полярная молекула, ориентируясь под действием поля, сама ориентирует окружающие молекулы, создавая таким образом поле реакции. Поэтому для полярных жидкостей поле действия окружающих молекул E_2 не может быть равно нулю. В двухатомных кристаллах с кубической решёткой (атомной или ионной) E_2 тоже может быть приближённо положено равным нулю.

Таким образом, вычисления Лоренца дальше определения внутреннего поля в неполярных жидкостях и газах, в разряженных полярных газах и в кубических двухатомных кристаллах не идут. Для всех этих случаев $E_2 = 0$, и напряжённость действующего поля полностью определяется равенством

$$E = E_{cp} + \frac{4}{3}pP \quad (47)$$

Под действующим местным (локальным) полем понимают поле, действующее на данную молекулу, атом или ион. Внутренним полем удобно называть разность между действующим и средним макроскопическим полем. Поле $E_1 = \frac{4}{3}pP$ часто называют лоренцовым внутренним полем.

Вычисление внутреннего поля E_1 для вышеуказанных случаев можно произвести и иным, пожалуй, более естественным способом, чем способ, изложенный выше.

В обзорной статье Френкель и Губанов излагают метод расчёта (данный Луидблатом) поля, действующего на молекулу при условии, что эта последняя имеет сферическую симметрию (т.е. для неполярных молекул, расположенных хаотически).

Принцип указанного метода заключается в том, что из обратного поля, созданного поляризацией всего диэлектрика, равного $4pP$, вычитается поле данной молекулы. Эта разность равняется тому полю, которое в совокупности с внешним полем E_0 действует на данную молекулу, так как молекула не может действовать сама на себя.

Результат этих вычислений в точности совпадает с выражением (47).

В тех случаях, когда напряжённость поля, действующего на молекулу, выражается формулой (47), нетрудно найти связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью.

Электрический момент единицы объёма P , как мы видели, связан с поляризуемостью молекул a и напряжённостью поля E , действующего на молекулу соотношением:

$$P = naE \quad (48)$$

где n – число молекул в единице объёма.

Комбинируя (42), (47) и (48), получим:

$$E = \frac{4pna}{e-1} E + \frac{4pna}{3} E$$

или после преобразований

$$\frac{e-1}{e+2} = \frac{4p}{3} na = p \quad (49)$$

Уравнение (49) является одним из вариантов уравнения Клаузиуса – Мосотти. Величина p называется удельной поляризацией. Часто пользуются и другим вариантом этого уравнения. Если умножить обе части его на граммоллекулярный объём, равный отношению $\frac{M}{r}$, где M – молекулярный вес вещества, а r – его плотность, то получится следующее уравнение:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p \frac{Mn}{r} a$$

Но отношение $\frac{n}{r}$ есть $\frac{1}{m}$, где m – масса молекулы. Отношение $\frac{M}{m}$ есть число Авогадро $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$. Таким образом, имеем:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p N_a a = P_m$$

Величина P_m носит название молекулярной поляризации.

Следует отметить, что величина молекулярной поляризации связана с величиной так называемой молекулярной рефракции, так как $e = n^2$, где n – показатель преломления света ($m \approx 1$).

Поэтому молекулярная поляризация, обусловленная поляризацией чисто электронного смещения, может быть выражена так:

$$P_m = \frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{M}{r} \frac{n^2-1}{n^2+2} = P_R$$

Величина P_R носит название молекулярной рефракции.

Таким образом, для нахождения молекулярной поляризации электронного смещения можно пользоваться величиной показателя преломления видимого света, экстраполировав её к очень длинным электромагнитным волнам. Уравнение Клаузиуса – Мосотти может быть применимо только в тех случаях, когда действие окружающих молекул на данную молекулу близко к нулю (поле $E_2 = 0$).

Те вещества, к которым применимо уравнение Клаузиуса – Мосотти, в большинстве случаев обладают только поляризацией смещения. Поэтому величина поляризуемости, входящая в уравнение Клаузиуса – Мосотти, относится в большинстве случаев к поляризации смещения. Исключением из этого правила являются газы, содержащие полярные молекулы. Для них поле E_2 может быть положено равным нулю, а поляризуемость складывается из поляризуемости смещения и ориентации.

Для полярных газов и паров уравнение Клаузиуса – Мосотти примет следующий вид:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p N_a \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right) \quad (50)$$

где $\frac{m_0^2}{3kT}$ – поляризуемость ориентации, связанной с тепловым движением.

Уравнение (50) применяется также и к сильно разбавленным растворам полярной жидкости в неполярной для вычисления поляризации полярных молекул, так как при большой степени разведения раствора взаимодействие между полярными молекулами сравнительно слабо выражено.

Для диэлектриков, подчиняющихся формуле Клаузиуса–Мосотти, диэлектрическая проницаемость ϵ зависит только от плотности, но не зависит от температуры:

$$\frac{1}{t} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = const \quad (51)$$

Следовательно, для таких диэлектриков свободная энергия (точнее, её электрическая часть) совпадает с внутренней. При ϵ , близких к единице, формула (51) переходит в

$$\frac{1}{t} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = const \quad (52)$$

Формула Мосотти – Клаузиуса находится в удовлетворительном согласии с опытом для жидких и газообразных диэлектриков с неполярными молекулами, хотя в случае жидкостей и не выполняется условие точности молекул, использованное при выводе (50). Так, для газообразного сероуглерода CS_2 при температуре $0^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении измеренное значение ϵ равно 1,0029. Пользуясь им, по формуле (49) находим $4p \cdot nb = 0,0029$. Плотность жидкого сероуглерода в 381 раз больше плотности газообразного. Если верно предположение, что поляризуемость молекулы не меняется при переходе из газообразного состояния в жидкое, то для жидкого сероуглерода величина $4p \cdot nb$ должна быть больше также в 381 раз, т.е. должна составлять 1,11. Этому значению по формуле (49) соответствует $\epsilon = 2,76$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной $\epsilon = 2,64$.

Для диэлектриков с полярными молекулами (вода, спирты, эфиры и пр.) формула Клаузиуса – Мосотти не подтверждается опытом. Например, если бы для воды произвести такие же вычисления, какие были проведены для сероуглерода, то получилось бы $4p \cdot nb = 13,2$. Подставляя это значение в формулу (49), мы пришли бы к отрицательному значению ϵ . Между тем для воды опыт даёт $\epsilon = 81$.

Следует отметить, что уравнение (50), предложенное Дебаем, долгое время ошибочно применялось не только к полярным газам и к разведённым растворам, но и к полярным жидкостям, а также ко всем твёрдым диэлектрикам.

В настоящее время совершенно очевидно, что это уравнение нельзя применять для полярных жидкостей и для ряда твёрдых ди-

электриков. Для полярных жидкостей и для некоторых кристаллов разработаны более или менее точные методы подсчёта внутреннего поля.

Поляризация газов

Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью для газа

Вследствие больших расстояний между молекулами газа внутренние поля между ними настолько малы, что их можно не принимать во внимание.

Если поле, действующее на молекулу, совпадает со средним макроскопическим, т.е. $E = E_{cp}$, то связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью имеет очень простой вид.

В равенство (42), связывающее напряжённость среднего макроскопического поля с электрическим моментом единицы объёма

$$E_{cp} = \frac{4pP}{e-1}$$

вставим значение $P = naE_{cp}$.

Нетрудно видеть, что при этом получится следующая простая связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью:

$$e - 1 = 4pna \text{ или } e = 1 + 4pna \quad (51)$$

Уравнение (51) является частным случаем уравнения Клаузиуса–Мосотти для малых диэлектрических проницаемостей.

Действительно, если e мало отличается от единицы, то $e + 2 \approx 3$ и уравнение Клаузиуса–Мосотти принимает следующий вид: $\frac{e-1}{3} = \frac{4}{3}pna$ или $e - 1 = 4pna$.

Таким образом, отождествление внутреннего поля со средним макроскопическим правомочно только в том случае, когда диэлектрическая проницаемость среды очень мало отличается от единицы. Для газов это имеет место.

Малая плотность молекул в газе приводит к тому, что даже при большой поляризуемости молекул диэлектрическая проницаемость газа близка к единице.

Поляризация неполярного газа является поляризацией электронного смещения. Если газ содержит полярные молекулы, то к поляризации электронного смещения прибавляется поляризация ориентации.

Поляризация ионных смещений в газах отсутствует вследствие того, что ионы не закреплены. Внутримолекулярное ионное смещение не имеет сколько-нибудь существенного значения в смысле влияния на величину диэлектрической проницаемости.

Естественно, что для неполярных газов, где имеется лишь поляризация электронного смещения, диэлектрическая проницаемость очень близка к квадрату показателя преломления длинноволновой части спектра.

Учитывая, что поляризуемость электронного смещения атома или молекулы мы можем оценить как величину порядка 10^{-24} см^3 , получим, что удельная поляризация смещения в газе равна

$$p = \frac{4}{3} p n a = \frac{4}{3} p \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-24} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$$

(число молекул газа в 1 см^3 при нормальных условиях равно $2,7 \cdot 10^{19}$).

Диэлектрическая проницаемость газа может быть приблизительно оценена так: $\epsilon = 1 + 4 p n a = 1 + 3 p = 1,0004$

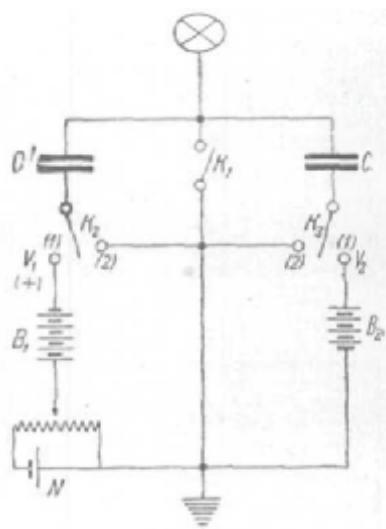


Рис.13

Принципиальная схема П. Н. Лебедева для измерения диэлектрической проницаемости паров.

1891г. В докторской диссертации «Об измерении диэлектрических постоянных паров и о теории диэлектриков Мосотти–Клаузиуса» Лебедев, используя оригинальную методику, исследовал большое количество главным образом полярных паров. Метод, применённый Лебедевым, был основан на сравнении ёмкостей конденсаторов одинаковых геометрических размеров с исследуемым паром и с воздухом.

Конденсаторы C и C' (рис.13) заряжались от батарей V_1 и V_2 когда ключи K_2 и K_3 были в положении 1, а ключ K_1 замкнут. Затем ключи K_2 и K_3 переводились в положение 2, и ключ K_1 размыкался. Нетрудно видеть, что в том случае, когда электрометр при таком переключении не даёт отклонения, имеет место равенство

$$C V_1 - C' V_2 = 0$$

т.е.

$$\frac{e'}{e} = \frac{C'}{C} = \frac{V_1}{V_2},$$

Нетрудно убедиться в том, что для газов с неполярными молекулами ϵ , измеренная при низких частотах, хорошо совпадает с n^2 (n – показатель преломления). Значение диэлектрической проницаемости гелия, например, составляет 1,000074, а показатель преломления гелия в длинноволновой части спектра равен $n = 1,000035$, и, следовательно, $n^2 = 1,000070$. Как видно, ϵ и n^2 для гелия очень близки. Эти значения полностью согласуются с величиной электронной поляризуемости атома гелия ($a = 0,197 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$). В таблице 7 приведены значения ϵ и n^2 для некоторых неполярных газов.

Первое систематическое исследование диэлектрической проницаемости полярных паров было проведено выдающимся русским физиком П. Н. Лебедевым ещё в

где V_1 и V_2 – разности потенциалов батарей B_1 и B_2 приложенные к конденсаторам C и C' во время зарядки. Напряжение батареи B_1 регулировалось с помощью добавочного источника тока N и подбиралось таким, чтобы указанное выше условие было выполнено.

Тщательно оценив возможные ошибки наблюдений, Лебедев после многократных измерений получил результаты, приведённые в таблице 8.

Далее, Лебедев с помощью формулы Клаузиуса–Мосотти вычислил $e - 1$ для пара, зная диэлектрическую проницаемость соответствующей жидкости. Учитывая, что, согласно этой формуле, $\frac{e + 2}{e - 1}d = D = const$,

где d – плотность.

Лебедев получил, что

$$e = \frac{D + 2d}{D - d}$$

или в случае паров и газов (при $e \approx 1$, $e + 2 \approx 3$).

Величину D можно подсчитать, зная e и d для жидкости, а затем по величине D и плотности d для пара найти e пара. Результаты таких вычислений приведены в таблице 9.

Обсуждая результаты, Лебедев отмечает, что лучшего согласия нельзя ожидать, так как формула Клаузиуса–Мосотти приближённая. И действительно, только для неполярных паров (бензол, сероуглерод) вычисленные значения $e - 1$ хорошо совпадают с измеренными. Для полярных же паров имеются значительные расхождения. Это объясняется в полном соответствии с тем, что отмечал Лебедев 58 лет назад: неприменимостью формулы Клаузиуса–Мосотти к полярным жидкостям.

Если газ содержит полярные молекулы, то диэлектрическая проницаемость его превышает квадрат показателя преломления. Учитывая всё же, что даже в полярном газе можно пренебречь внутренними полями из-за больших расстояний между молекулами, мы можем пользоваться уравнением (51) и для полярного газа. Однако, вместо поляризуемости смещения, мы должны вставить сумму поляризуемости смещения и поляризуемости ориентации. Уравнение (51) для полярного газа примет тогда следующий вид:

$$e - 1 = 4pn \left(a_e + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (52)$$

Величина $4pna_e$ легко определяется через квадрат показателя преломления газа, так как преломление света обусловлено только быстро устанавливающейся поляризацией электронного смещения. В связи с этим мы можем найти величину $4pna_e$ как разность $n^2 - 1$, где n – показатель преломления газа. Следовательно,

$$e - 1 = n^2 - 1 + 4pn \frac{m^2}{3kT}$$

или

$$e = n^2 + 4pn \frac{m^2}{3kT} \quad (52a)$$

В качестве примера подсчитаем диэлектрическую проницаемость аммиака NH_3 . Показатель преломления света для аммиака равен $n = 1,000185$. Дипольный момент молекулы аммиака $m = 1,4 \cdot 10^{-18} CGSE$.

При температуре $27^\circ C$ диэлектрическая проницаемость аммиака оказывается равной

$$e = 1,00037 + \frac{2,00 \cdot 10^{-36} \cdot 12,56 \cdot 2,7 \cdot 10^{19}}{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 1,0076$$

В электро- и радиотехнике применяются конденсаторы переменной и постоянной ёмкости, для которых диэлектриком служит воздух; в высоковольтной технике применяются конденсаторы, заполненные сжатым газом (азотом). В ряде случаев необходимы воздушные конденсаторы точно определённой и стабильной ёмкости (например, прецизионные радиоконденсаторы, высоковольтные конденсаторы, применяемые в качестве эталонных при измерении диэлектрических потерь с помощью мостиковых схем, и т.п.).

Ввиду этого практически важно знать не столько величину диэлектрической проницаемости того или иного газа, сколько зависимость её от температуры и давления. Но это отдельный сложный вопрос и мы подробно его рассматривать не будем.

Скажем лишь следующее. Диэлектрическая проницаемость полярного газа зависит от температуры, потому что при изменении температуры изменяется, во-первых, число молекул в единице объёма n (при постоянном давлении) и, во-вторых, поляризуемость ориентации $\frac{m^2}{3kT}$. Будем называть температурным коэффициентом b_e диэлектрической проницаемости относительное изменение её при повышении температуры на один градус:

$$b_e = \frac{1}{e} \cdot \frac{de}{dT} \quad (53)$$

Для неполярного газа $b_e = -\frac{e-1}{T}$, а для полярного имеем $b_e \approx -\frac{e-1}{T} - \frac{e-n^2}{T}$. Таким образом, температурный коэффициент b_e для полярного газа больше, чем для неполярного.

Диэлектрическая проницаемость любого газа уменьшается с увеличением температуры (b_e имеет отрицательный знак), причём скорость этого уменьшения с ростом температуры убывает.

С помощью формул для температурных коэффициентов можно находить диэлектрическую проницаемость газа при различных температурах. Заметим, что изменение ёмкости конденсатора при изменении температу-

ры на 1°C , обусловленное изменением диэлектрической проницаемости воздуха, равно $\frac{\Delta C}{C} \approx -2 \cdot 10^{-6}$.

Но практически важно знать полное изменение ёмкости воздушного конденсатора при изменении температуры, которое определяется не только изменением диэлектрической проницаемости, но и изменением размеров электродов. Последнее зависит от термического расширения металла электродов и от термического расширения крепёжных и изоляционных деталей. Если используются прецизионные конденсаторы переменной ёмкости, то расширение изоляции и крепёжных деталей можно не учитывать. Для получения большей стабильности ёмкости следует выбирать по возможности тонкие электроды с малым коэффициентом линейного расширения. Стабильности конденсатора также зависит от соотношения между толщиной электродных пластин и расстоянием между электродами. Для воздушного конденсатора переменной ёмкости температурный коэффициент ёмкости можно оценить по формуле

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -\frac{\epsilon - 1}{T} + 2b_{\text{л}} \left(1 + \frac{l'}{l} \right)$$

Если произвести расчеты в каком-нибудь конкретном случае, то обнаружится, что температурная стабильность воздушного конденсатора в основном определяется не температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости воздуха, а, во-первых, коэффициентом линейного расширения металла электродов и, во-вторых, конструкцией конденсатора. Кроме того, при любой конструкции воздушного конденсатора ёмкость его растёт с увеличением температуры, несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость воздуха при этом уменьшается. Температурный коэффициент ёмкости воздушного конденсатора любой конструкции по порядку величины равен коэффициенту линейного расширения металла электродов.

Величина температурного коэффициента ёмкости конденсатора весьма важна в тех установках, где требуется высокая стабильность ёмкости. В частности, прецизионные воздушные радиоконденсаторы переменной ёмкости дают возможность отсчитать изменение ёмкости порядка $0,010$ *нкф*. Изменение температуры на 20°C может дать существенное искажение градуировки конденсатора особенно при достаточно большой его ёмкости. Действительно, если конденсатор имеет ёмкость 100 *нкф*, то увеличение ёмкости при повышении температуры на 20°C составляет в лучшем случае $0,03$ *нкф* и в худшем случае $0,06$ *нкф*.

Заканчивая рассмотрение вопроса о поляризации газов, исследуем зависимость диэлектрической проницаемости (или же ёмкости воздушного конденсатора) от влажности. Для этого изучим поляризацию смеси газов.

Молекулы любого газа взаимодействуют между собой очень слабо, поэтому сильного взаимодействия молекул одного газа с молекулами другого газа также не наблюдается.

Тогда общая величина удельной поляризации будет равна сумме удельных поляризаций каждого газа в отдельности. Следовательно,

$$e - 1 = 4p \sum_{i=1}^m n_i a^{(i)} \quad (54)$$

Здесь $a^{(i)} = a_e^{(i)} + \frac{m_i^2}{3kT}$ и n_i – число молекул данного газа в 1 см^3 .

Если ввести относительные граммолекулярные концентрации каждого газа в смеси f_1, f_2, \dots, f_m ($f_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i}$, где n_i – число молекул i -той

компоненты в смеси), то формула (54) представится в таком виде:

$$(e - 1) \frac{1}{r} \sum_{i=1}^m M_i f_i = 4p N_a \sum_{i=1}^m a^{(i)} f_i \quad (55)$$

где r – плотность смеси и M_i – молекулярный вес i -той компоненты, N_a – число Авогадро.

Формулы (54) и (55) имеют практическое применение. Рассмотрим такой пример. Допустим, что в воздушном конденсаторе при 20°C относительная влажность воздуха увеличилась с 60% до 100%. Требуется определить относительное изменение ёмкости воздушного конденсатора. При этом известно, что при 20°C давление насыщенных водяных паров равно 17,5 мм.рт.ст. Квадрат показателя преломления воздуха равен 1,00058, а паров воды – 1,00050. Дипольный момент молекулы воды равен $m = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$.

Для решения поставленной задачи можно воспользоваться формулой (54) или (55), так как мы имеем дело со смесью азота (преимущественно) и водяного пара. Введём следующие обозначения: a_1 – поляризуемость смещения неполярной молекулы азота, a_2 – поляризуемость смещения полярной молекулы воды, n – число молекул азота и водяного пара в 1 см^3 , m – концентрация молекул водяного пара. Следовательно, $n \cdot m$ – число молекул водяного пара в 1 см^3 , а $n \cdot (1 - m)$ – число молекул азота в 1 см^3 . Так как число молекул в 1 см^3 прямо пропорционально давлению, то легко получить при относительной влажности 100% следующее соотношение:

$$\frac{n \cdot m_{100}}{n \cdot (1 - m_{100})} = \frac{17,5}{760 - 17,5}$$

Для относительной влажности 60%, получается аналогично:

$$\frac{n \cdot m_{100}}{n \cdot (1 - m_{100})} = \frac{17,5 \cdot 0,6}{760 - 17,5 \cdot 0,6}$$

Из этих соотношений можно найти концентрацию молекул водяного пара при указанных значениях относительной влажности:

$$m_{100} = \frac{17,5}{760}, \quad m_{60} = \frac{10,5}{760}$$

Применяя формулы (51), (52) и (54), получим:

$$e_{100} - 1 = 4pn(1 - m_{100})a_1 + 4pnm_{100}a_2 + 4pnm_{100} \frac{m^2}{3kT}$$

$$e_{60} - 1 = 4pn(1 - m_{60})a_1 + 4pnm_{60}a_2 + 4pnm_{60} \frac{m^2}{3kT}$$

Теперь нетрудно найти изменение диэлектрической проницаемости воздуха при изменении его относительной влажности от 60% до 100%:

$$\Delta e = e_{100} - e_{60} = 4pn(m_{60} - m_{100})a_1 + 4pn(m_{100} - m_{60})a_2 + 4pn(m_{100} - m_{60}) \frac{m^2}{3kT}$$

Учитывая, что $4pna_1 = n_{\text{возд.}}^2 - 1 = 0,00058$, $4pna_2 = n_{\text{в.п.}}^2 - 1 = 0,00050$, $n = 2,7 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$ и $m = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$, получим:

$$\Delta e \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Считая геометрические размеры конденсатора неизменными, получим относительное изменение его ёмкости

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta e}{e} \approx \frac{\Delta e}{1} \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом, повышение влажности воздуха оказывает заметное влияние на диэлектрическую проницаемость воздуха. Если воздушный конденсатор имеет ёмкость 1000 пкф, то увеличение этой ёмкости при изменении относительной влажности воздуха от 60% до 100% равно $\Delta C = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 \text{ пкф} = 0,11 \text{ пкф}$. Это увеличение ёмкости по порядку величины равно цене деления прецизионного воздушного конденсатора переменной ёмкости. При точных измерениях следует учитывать возможность искажения градуировки конденсатора под влиянием изменения влажности.

Поляризация неполярных жидких диэлектриков

Различие в диэлектрической проницаемости между разными жидкостями гораздо больше, чем между отдельными газами. Большая плотность молекул ведёт к большим значениям диэлектрической проницаемости полярных жидкостей. Если неполярные и полярные газы разнятся по диэлектрической проницаемости весьма незначительно (например, $e_{\text{NH}_3} = 1,0076$, $e_{\text{N}_2} = 1,00058$), то диэлектрические проницаемости полярной и неполярной жидкостей могут отличаться в 5–10 раз.

Ввиду этого жидкие диэлектрики целесообразно разделить на два класса, резко различающихся по диэлектрической проницаемости: на неполярные и полярные жидкие диэлектрики.

К группе неполярных и слабополярных жидкостей относятся многие из применяемых в технике жидких изолирующих материалов – растительные масла, состоящие из углеводородов, бензол, толуол, ксилол и пр. (применяемые в качестве растворителей для изоляционных лаков), минеральные масла и т.п. Диэлектрическая проницаемость этих жидких диэлектриков невелика; она колеблется в пределах 2,0–2,5. Для всех непо-

лярных жидких диэлектриков преобладающим типом поляризации является электронное смещение. Поэтому связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью хорошо выражается уравнением Клаузиуса–Мосотти.

Степень полярности жидкости легко установить, сравнивая диэлектрическую проницаемость при электротехнических частотах с квадратом показателя преломления света. Если они близки, то поляризация в основном электронного типа и уравнение Клаузиуса–Мосотти правомочно.

Первое исследование диэлектрической поляризации неполярных жидкостей проведено более 70 лет тому назад русским учёным П. А. Зиловым. Он измерял диэлектрическую проницаемость различных электроизолирующих жидкостей двумя методами. Первый метод был основан на измерении ёмкости конденсатора с помощью баллистического отброса гальванометра. Зарядка и разрядка конденсатора производились с применением равномерно вращающегося переключателя. При постоянной скорости вращения переключателя конденсатор разряжался в каждую единицу времени равное число раз (до 30 раз). Время разрядки было значительно меньше периода колебания гальванометра. В этих условиях отклонение гальванометра при одинаковой разности потенциалов, до которой периодически заряжался конденсатор, служило мерой ёмкости конденсатора. Измеряя ёмкость образцового конденсатора до и после заливки жидкостью, П. А. Зилов определял диэлектрическую проницаемость жидкости.

Идея второго метода принадлежит самому автору. Был сконструирован и изготовлен оригинальный электрометр (по типу квадрантного электрометра). В стеклянном сосуде симметрично размещались четыре электрода (из оловянной фольги), причём каждый покрывал часть дна и часть внутренней поверхности стеклянного сосуда. В центре сосуда на тонкой серебряной проволоке висела платиновая стрелка, состоящая из стерженька и двух пластинок, каждая из которых имела форму части боковой поверхности цилиндра, одноосного с цилиндрическим стеклянным сосудом.

При наложении разности потенциалов между двумя парами электродов платиновая стрелка поворачивалась, закручивая нить; при этом измерялся угол закручивания нити методом зеркального отброса. Отношение угла закручивания при заполнении сосуда исследуемой жидкостью к углу закручивания в воздухе полагалось равным диэлектрической проницаемости жидкости.

Тщательно анализируя и по возможности устраняя погрешности измерения, П. А. Зилов получил первые данные о диэлектрической проницаемости ряда неполярных жидкостей и сравнил их с показателями преломления света.

Экспериментальные данные П. А. Зилова (1875 г.) сведены в таблицу 10.

Из этих данных видно, что для исследованных П. А. Зиловым жидкостей поляризация имеет электронный характер. Следует отметить, что

все последующие измерения диэлектрической проницаемости дают результаты, мало отличающиеся от результатов Зилова.

Другой русский физик И. И. Косоногов в 1901 г. опубликовал монографию “К вопросу о диэлектриках”, в которой наряду с подробным анализом современной ему теории электрических колебаний и способов измерения диэлектрической проницаемости, приводит результаты своих исследований диэлектрической поляризации неполярных жидкостей при сантиметровых волнах. В этом исследовании И. И. Косоногов обращает особое внимание на зависимость диэлектрической проницаемости от длины волны.

Косоногов пользуется методом двух параболических зеркал, расположенных на одной оси, одно над другим навстречу отверстиями. В фокусе одного из зеркал помещался электрический вибратор. На пути электромагнитной волны, отражающейся от первого (нижнего) зеркала, помещались два совершенно одинаковых стеклянных сосуда таким образом, чтобы через один сосуд проходила одна половина лучей, а через другой – другая половина. Лучи падали на второе (верхнее) параболическое зеркало и собирались в его фокусе, в котором помещался когерер Попова, являющийся индикатором. Оба сосуда заполнялись разным количеством исследуемой жидкости. При этом одна половина пучка лучей приобретала некоторую разность хода по отношению к другой вследствие различия в толщине слоя жидкости, стоящего на пути лучей. При сложении лучей в фокусе второго зеркала получалась интерференция. Изменяя толщину слоя жидкости в одном из сосудов, можно было подобрать такую разность хода, при которой когерер отмечал бы минимум интерференции.

Далее из условия минимума интерференции Косоногов определял длину волны в жидкости, зная толщины слоев жидкости в обоих сосудах, путь лучей в воздухе и длину волны вибратора в воздухе.

Экспериментальные данные И. И. Косоногова (1901) сведены в таблицу 11.

Данные Косоногова, полученные уже около 50 лет назад, мало отклоняются от современных. Несмотря на малое изменение n с длиной волны в области сантиметровых волн, всё же она весьма близка к квадрату показателя преломления видимого света для неполярных жидкостей. Для касторового масла Косоногов обнаружил аномальную дисперсию в области сантиметровых волн, связанную, по-видимому, с наличием в касторовом масле полярных групп.

В таблице 12 приведены значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления для некоторых других жидких диэлектриков.

Пользуясь уравнением Клаузиуса–Мосопи, можно найти поляризуемость электронного смещения неполярной молекулы. Вычислим поляризуемость молекулы бензола. Плотность бензола при комнатной температуре составляет $0,88 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а молекулярный вес бензола равен 78. Согласно уравнению Клаузиуса–Мосотти молекулярная поляризация равна

$$P = \frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p N_a a_e,$$

$$\text{или } a_e = \frac{3P}{4pN_a}, \text{ где } N_a = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

$$\text{Нетрудно видеть, что } P = \frac{2,27-1}{2,27+1} \cdot \frac{78}{0,88} = 26 \text{ см}^3 \text{ и что } a_e = 1,02 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Как видно, поляризуемость смещения неполярной молекулы имеет тот же порядок величины, что и поляризуемость смещения атома, а именно: порядок куба линейного размера молекулы. Диэлектрическая проницаемость неполярной жидкости, превышает диэлектрическую проницаемость неполярного пара (того же вещества) только вследствие различия плотностей жидкости и пара. Молекулярная поляризация неполярного вещества в жидком и парообразном состоянии одинакова. Как уже говорилось выше, зная ϵ неполярного вещества в газообразном состоянии, можно вычислить его диэлектрическую проницаемость в жидком. При этом достаточно точной является формула Клаузиуса–Мосотти.

Совершенно неполярных молекул нет. Можно говорить только о более или менее слабо-полярных молекулах. Различие в плотности жидкости не сказывается существенно на величине её диэлектрической проницаемости в том случае, когда собственный дипольный момент молекулы мал $m \leq 0,1 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Например, это имеет место для бензола $m = (0,06 - 0,08) \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ и для CCl_4 , у которого $m < 0,01 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Четырёххлористый углерод CCl_4 можно считать наименее полярным среди многих жидких диэлектриков. Если дипольный момент молекулы $m \sim 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ (для толуола, например), то поляризация смещения является всё же преобладающей и жидкость относится к слабо-полярной.

При $m \approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ жидкость является полярной, и поляризация имеет в основном ориентационный характер.

Для тех веществ, которые мы условились считать неполярными или слабо-полярными, изменение диэлектрической проницаемости при изменении температуры, давления, а также при изменении фазового состояния вещества, обуславливается почти исключительно изменением плотности. Ввиду практической несжимаемости жидкости изменение давления почти не сказывается на диэлектрической проницаемости жидкости, так как число молекул в 1 см^3 остаётся неизменным. А температурная зависимость ϵ неполярной жидкости связана с коэффициентом объёмного расширения жидкости. Зависимость ϵ от температуры можно охарактеризовать величиной $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$. Для газов мы принимали $\epsilon - 1 = 4\pi n a_e$, так как ϵ очень близко к единице. В случае неполярных газов также считалось, что величина $\epsilon - 1$ обратно пропорциональна T (при постоянном давлении). В случае неполярных жидкостей мы должны использовать уравнение Клаузиуса–Мосотти, поскольку ϵ заметно больше единицы. Дифференцируя это уравнение по температуре, получаем:

$$\frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p n a_e \Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{e-1}{e+2} \right) = \frac{4}{3} p a_e \frac{dn}{dT}$$

$$\frac{3}{(e+2)^2} \frac{de}{dT} = \frac{4}{3} p n a_e \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$$

Отсюда находим $\frac{1}{e} \frac{de}{dT}$:

$$\frac{1}{e} \frac{de}{dT} = \frac{(e-1)(e+2)}{3e} \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$$

Так как величина $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$ равна коэффициенту объёмного расширения

b_v , с обратным знаком, то

$$\frac{1}{e} \frac{de}{dT} = - \frac{(e-1)(e+2)}{3e} \cdot b_v \quad (56)$$

Таким образом, для всех неполярных жидкостей с ростом температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается. Кроме того, видно, что неполярные жидкости с малым коэффициентом объёмного расширения обладают наиболее устойчивой к изменениям температуры диэлектрической проницаемостью.

Диэлектрическая проницаемость смеси неполярных жидкостей вычисляется аналогично случаю неполярных газов с тем лишь отличием, что $\frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p n a_e$ вместо $e-1 = 4 p n a_e$. Электрический момент единицы объёма смеси неполярных жидкостей равен сумме электрических моментов каждой компоненты, а уравнение Клаузиуса–Мосотти применимо ко всей совокупности компонент. Если f_1, f_2, \dots, f_m – молекулярные концентрации компонент смеси, M_1, M_2, \dots, M_m – их молекулярные веса, а r – плотность смеси, то e определится из уравнения:

$$\frac{e-1}{e+2} \cdot \frac{1}{r} \sum_{i=1}^{i=m} M_i f_i = \sum_{i=1}^{i=m} f_i P_i, \quad (57)$$

где P_i – молекулярная поляризация i -той компоненты ($P_i = \frac{4}{3} p N a^{(i)}$).

Неполярные и слабо-полярные жидкие диэлектрики применяются в технике, прежде всего, как растворители для изоляционных лаков (бензол, толуол, ксилол). В качестве изоляционных материалов широкое применение имеют изолирующие масла (трансформаторное, минеральное, льняное, тунговое). Масла можно рассматривать только как относительно неполярные жидкости, так как они содержат иногда такие молекулярные группы, которые обладают некоторым дипольным моментом. В связи с этим при высоких частотах масла иногда проявляют себя как полярные жидкости. Но, несмотря на это, их диэлектрическая проницаемость невелика (2–2,5). Ввиду малой e и значительного температурного коэффициента e масла так же, как и другие неполярные жидкости, не могут применяться как диэлектрики для конденсаторов.

Электронная поляризация твёрдых диэлектриков

Отвлекаясь от вопроса о поляризации полярных жидкостей, рассмотрим, какие процессы происходят при поляризации твёрдых диэлектриков. Поляризация твёрдых диэлектриков в основном складывается из поляризации электронного смещения и поляризации ионного смещения. Конечно, если диэлектрик содержит упруго связанные полярные молекулы, то имеет место и ориентационная поляризация. Также диэлектрик может содержать слабо связанные ионы или слабо связанные полярные молекулы. Такие твёрдые диэлектрики под действием электрического поля подвержены тепловой ионной или тепловой ориентационной поляризации.

Обратимся сначала к вопросу о поляризации тех твёрдых диэлектриков, для которых эта последняя имеет простейший характер – характер электронного смещения.

Поляризация твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов, полярных молекул и полярных радикалов

К этой группе могут быть отнесены кристаллы, решётка которых построена из неполярных молекул (нафталин, парафин), а также твёрдо-аморфные диэлектрики, не содержащие полярных молекул (полистирол, полиэтилен и др.).

Для твёрдых диэлектриков описываемой группы характерна в основном электронная поляризация. Ионная поляризация отсутствует из-за отсутствия ионов, а ориентационная – из-за отсутствия полярных молекул. Диэлектрическая проницаемость для чисто электронной поляризации равна, как известно, квадрату показателя преломления света.

Одно из первых систематических измерений диэлектрической проницаемости твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов полярных молекул и полярных радикалов, а также других диэлектриков, было произведено профессором Московского университета Н. Шиллером. Данные этих измерений опубликованы в книге об электрических колебаниях, изданной в 1874 г. Шиллер применил разработанный им метод определения диэлектрической проницаемости по периоду электрических колебаний, возникающих при разряде воздушного конденсатора и конденсатора с исследуемым диэлектриком. Данные Н. Шиллера (табл.13) довольно близки к современным.

Данные Шиллера показывают в соответствии с действительным положением дела, что эти диэлектрики имеют повышенную диэлектрическую проницаемость в сравнении с диэлектриками рассматриваемой группы.

Диэлектрическая проницаемость серы и эбонита при очень коротких волнах ($l \approx 0,6 \text{ см}$) была впервые измерена П. Н. Лебедевым с помощью метода “электропреломляющей призмы”. Лебедев определил, что для эбо-

нита $\sqrt{e} = 1,6$ ($e = 2,56$) и для ромбической серы $\sqrt{e} = 2$ ($e = 4$) (параллельно малой оптической оси) и $\sqrt{e} = 2,25$ ($e = 5,06$) (параллельно большой оптической оси).

Следует отметить, что после этих измерений, произведённых с применением оригинальной методики, П. Н. Лебедев впервые изготовил “электрониколь” из серы с прослойкой эбонита и исследовал поляризацию ультракоротких электромагнитных волн.

Диэлектрическая проницаемость твёрдых диэлектриков рассматриваемой группы невелика и обычно лежит в пределах 2,0–2,5. Исключение составляет сера, которая имеет большой показатель преломления.

Заметим, что для тех диэлектриков, поляризация которых имеет характер электронного смещения и показатель преломления которых невелик, вполне применима формула Клаузиуса–Мосотти.

Подсчитаем поляризуемость молекулы нафталина, пользуясь этой формулой. Молекулярный вес нафталина $M = 128,06$, плотность нафталина

$$r = 1,145 \frac{g}{cm^3}, e = 2,5.$$

$$\text{Поэтому } a_e = \frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r} \frac{3}{4\pi N} = 1,9 \cdot 10^{-23} cm^3$$

Как видно, и для твёрдых диэлектриков рассматриваемой группы поляризуемость молекулы по порядку величины равна кубу молекулярного радиуса.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости этих твердых диэлектриков должна быть незначительной, так как в случае поляризации смещения e зависит от температуры только потому, что изменяется число молекул в $1 cm^3$. Коэффициент теплового расширения твёрдых тел мал, и поэтому зависимость e от температуры их для данной группы мала. Для вычисления температурного коэффициента e этих диэлектриков можно воспользоваться формулой, выведенной из уравнения Клаузиуса–Мосотти для неполярных жидкостей

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} = -\frac{(e-1)(e+2)}{3e} b_v$$

Коэффициент объёмного расширения твёрдых тел приблизительно равен утроенному коэффициенту линейного расширения. Тогда

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} = -\frac{(e-1)(e+2)}{e} b_l$$

Для неполярных твёрдых диэлектриков e – порядка 2–2,5. Следовательно,

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} \cong -2b_l$$

Таким образом, зная коэффициент линейного расширения твёрдых диэлектриков, не содержащих полярных молекул и ионов, легко оценить температурный коэффициент их диэлектрической проницаемости. Как видно, он имеет отрицательный знак, т.е. диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением температуры. Поэтому диэлектрики данной

группы могут быть использованы для изготовления конденсаторов, ёмкость которых уменьшается с увеличением температуры. Эти диэлектрики могут быть также применены в комбинации с другими диэлектриками, имеющими положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, для изготовления конденсатора с большой стабильностью ёмкости, т.е. практически – с нулевым температурным коэффициентом ёмкости.

При вычислении температурного коэффициента ёмкости необходимо учитывать не только изменение ϵ , но и изменение геометрических размеров конденсатора. Учёт последнего факта приводит к уменьшению температурного коэффициента в два раза.

Предположим, что конденсатор получен путём нанесения металлических слоев на верхнюю и нижнюю поверхности плоской пластинки твёрдого диэлектрика рассматриваемой группы. Тогда можно считать, что коэффициент линейного расширения электродов и диэлектрика одинаков. При вычислении ёмкости пренебрежём краевым эффектом. В этом случае ёмкость плоского конденсатора равна, как известно,

$$C = \frac{\epsilon S}{4\pi l}$$

Вычислим температурный коэффициент ёмкости такого конденсатора путём дифференцирования выражения для ёмкости по температуре:

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dT} - \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$$

С другой стороны

$$\frac{1}{S} \frac{dS}{dT} = 2b_{\text{л}}$$

где $b_{\text{л}}$ – коэффициент линейного расширения электродов, равный коэффициенту расширения диэлектрика, если электроды получены путём металлизации поверхности диэлектрика. Очевидно, что $\frac{1}{l} \frac{dl}{dT} = b_{\text{л}}$

Легко видеть, что

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = b_{\epsilon} + 2b_{\text{л}} - b_{\text{л}} = b_{\epsilon} + b_{\text{л}} \quad (58)$$

Если $\epsilon = 2$, то $b_{\epsilon} = -2b_{\text{л}}$ и $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -b_{\text{л}}$.

Таким образом, легко найти температурный коэффициент ёмкости конденсатора с твёрдым диэлектриком данной группы. Укажем кстати, что при изготовлении конденсаторов с точно заданным температурным коэффициентом ёмкости удобнее всего пользоваться электродами, полученными металлизацией поверхности диэлектрика. В этом случае исключается переменный воздушный зазор между электродами и диэлектриком и не происходит смещения диэлектрика относительно электродов, которое может иметь место из-за неравенства коэффициентов теплового расширения.

В качестве примера найдём численное значение температурного коэффициента ёмкости полистирольного конденсатора, электроды которого

имеют вид тонких металлических слоев, нанесённых на поверхности пластинки полистирола. Коэффициент линейного расширения полистирола равен $b_{\pi} \approx 10^{-4}$, диэлектрическая проницаемость полистирола $e \approx 2,5$. Следовательно,

$$b_e = -\frac{(e-1)(e+2)}{3e} b_{\pi} = -2,7 b_{\pi} = -2,7 \cdot 10^{-4}$$

Температурный коэффициент ёмкости рассматриваемого конденсатора вычислим по формуле (58):

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -2,7 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} = -1,7 \cdot 10^{-4} \frac{1}{^{\circ}C}$$

Как видно, значение $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$ очень невелико. Если сравнить температурные коэффициенты ёмкости воздушных, жидкостных и твёрдых конденсаторов между собой, то окажется, что наибольшей температурной стабильностью обладает воздушный конденсатор, а наименьшей – конденсатор с жидким диэлектриком.

Краткие сведения о твёрдых кристаллических телах

Прежде чем изучать электрические свойства твёрдых кристаллических тел, необходимо получить некоторые сведения об их строении и особенностях взаимодействия частиц, слагающих тела.

Кристаллическое твёрдое тело характеризуется правильным упорядоченным взаимным расположением частиц, которые образуют некоторую пространственную решётку. В связи с этим и само твёрдое вещество приобретает некоторую определённую форму той или иной степени симметрии – образует кристалл. Классификация кристаллов может быть проведена как по характеру тех сил, которые скрепляют частицы в кристалле, так и по степени симметрии кристаллов.

Наиболее симметричной является кубическая система, в которой элементом структуры кристалла является куб. Частицы могут быть расположены как по вершинам куба, так и в центрах граней или в центре самого куба. В случае кубических решёток имеется три направления, именно: направления трёх рёбер, сходящихся в одном угле, вдоль которых свойства кристалла заведомо одинаковы. К кубической системе относятся кристаллы многих солей, в частности, щёлочно-галогидных соединений многих металлов и т.д.

Меньшей степенью симметрии будет обладать кристаллическая решётка, элементом структуры которой является прямоугольная неравносторонняя призма (тетрагональная система), шестигранная призма (гексагональная система), ромбоэдр (ромбоэдрическая система), параллелепипед (триклинная система) и т.д. Характерным для кристаллических решёток меньшей степени симметрии является то, что для них число направлений, вдоль которых расположение атомов одинаково, будет меньшим, чем для кубических кристаллов.

По характеру сил, скрепляющих частицы, целесообразно разбить кристаллы на следующие три основные группы:

1. Кристаллы с ионной связью, в которых элементами структуры являются разноимённые ионы, а силы, скрепляющие частицы, могут быть сведены в основном к силам электростатическим, как в гетерополярных молекулах. К данной группе кристаллов относится огромное большинство неорганических твёрдых диэлектриков, в частности, щёлочно-галогидные соединения, широко распространённые в природе кристаллы силикатов и алюмосиликатов и т.д. Вследствие того, что силы взаимодействия при ионных связях достигают больших значений, ионы в данных решётках весьма плотно упакованы и свободное пространство, которое остаётся между ионами, обычно заметно меньше, чем размеры самих ионов.

2. Кристаллы с атомной связью, в которых элементом структуры являются атомы, связываемые атомными силами, как в гомополярных молекулах. К этой группе кристаллов относится большинство металлов. Из диэлектриков кристаллическую решётку с атомной связью образует алмаз. В кристаллических решётках с атомной связью атомы обычно также плотно упакованы.

3. Кристаллы с молекулярной связью, в которых элементами структуры являются молекулы, связанные межмолекулярными вандер-ваальсовыми силами взаимодействия. Такого рода молекулярные решётки образуют большинство кристаллизующихся органических соединений, например, парафин, нафталин и т.д. Вследствие малой величины межмолекулярных сил такого рода межмолекулярные решётки обладают значительно меньшей прочностью, чем решётки первых двух типов, и соответствующие кристаллы плавятся при относительно низких температурах. По этой же причине те частицы, из которых построена решётка, значительно менее плотно упакованы, чем в ионных или атомных решётках.

Указанные группы кристаллов не могут считаться резко разграниченными, хотя бы уже по той причине, что ионные и атомные связи являются по существу крайними предельными случаями одной и той же связи более общего вида. Кроме того, в некоторых кристаллах могут одновременно существовать связи нескольких видов. Так, например, в графите связи между атомами углерода в одной плоскости являются атомными, в перпендикулярном же к этой плоскости направлении – молекулярными. Именно наличием этих слабых молекулярных связей и объясняется тот факт, что отдельные крупинки графита так хорошо скользят друг относительно друга и сам графит настолько уступает по твёрдости алмазу, состоящему из того же углерода.

Наибольший интерес для нас представляют кристаллы с ионной связью, так как большинство кристаллических диэлектриков в большей или меньшей степени относится к этой группе. В ионной решётке взаимное расположение атомов и связь между атомами определяется наличием двух

сил – силы притяжения между разноимённо заряженными ионами и силы отталкивания электронных оболочек. Каждый данный ион взаимодействует не с одним ионом, как в гетерополярной молекуле, а со всеми ионами, его окружающими.

Покажем, как может быть произведён расчёт сил взаимодействия для простейшего случая кубической решётки, построенной из одновалентных ионов, например, решётки $NaCl$, элементами структуры которой являются одновалентный положительный ион натрия и одновалентный отрицательный ион хлора. Энергия закрепления данного иона, например, иона Na^+ , может быть определена как сумма двух частей: во-первых, взаимной потенциальной энергии U_1 этого иона и всех его окружающих в предположении, что каждый ион может рассматриваться как точечный заряд, расположенный в соответствующем узле решётки; во-вторых, взаимной потенциальной энергией U_2 , обусловливаемой взаимодействием электронных оболочек данного иона и его ближайших соседей. Найдём в отдельности каждую из этих двух слагаемых.

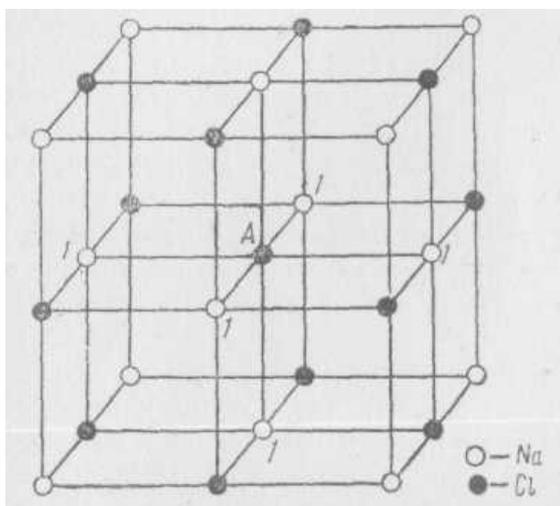


Рис.14 Кристаллическая решётка $NaCl$.

Ближайшими соседями данного иона, например иона А (рис.13), в кубической решетке являются шесть ионов противоположного знака, расположенные от него на расстоянии r , равном длине ребра элементарного куба; эти ионы обозначены на рис.14 цифрой 1. Взаимная потенциальная энергия иона А и его ближайших шести соседей будет равна

$$U_1^I = -\frac{6q^2}{r},$$

где q – заряд ионов, равный в рассматриваемом нами случае

одному элементарному заряду. Следующими, более удалёнными соседями иона А явятся 12 ионов того же знака, расположенные на расстоянии, равном длине диагонали грани, т.е. $\sqrt{2}r$. Соответствующая слагающая взаимной потенциальной энергии будет равна

$$U_1^{II} = \frac{12q^2}{\sqrt{2}r} = \frac{6\sqrt{2}q^2}{r}.$$

Следующими соседями являются 8 ионов противоположного знака, отстоящие от иона А на расстояние, равное длине диагонали элементарного куба, т.е. $\sqrt{3}r$. Соответствующая слагающая потенциальной энергии может быть положена равной $U_1^{III} = -\frac{8q^2}{\sqrt{3}r}$. Выделяя дальнейшие слои ионов, равноудалённых от иона А, мы можем, очевидно, найти и соответ-

вующие дальнейшие слагающие потенциальной энергии. Полная потенциальная энергия взаимодействия ионов определяется как сумма всех этих слагающих. Поскольку все эти слагающие будут содержать в виде множителя член $\frac{q^2}{r}$ и отличаться друг от друга лишь численным коэффициентом и знаком, суммирование должно привести к формуле вида

$$U_1 = -a_M \frac{q^2}{r}$$

где a_M – некоторый численный коэффициент. Этот коэффициент (так называемый коэффициент Маделунга) для кубической решётки типа $NaCl$ равен 1,74. Таким образом, для выбранного нами случая первая слагающая взаимной потенциальной энергии иона со всеми его окружающими ионами может быть положена равной

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r} \quad (59)$$

Для выражения потенциальной энергии, связанной со взаимодействием электронных оболочек, пользуются степенной или экспоненциальной функцией спада. При этом в первом приближении достаточно учитывать лишь взаимодействие оболочки данного иона с ближайшими шестью соседними ионами, так как для более удалённых ионов сила взаимодействия между оболочками, быстро убывающая с расстоянием, очевидно, может быть положена равной 0. Таким образом, эта слагающая потенциальной энергии может быть положена равной

$$U_2 = \frac{6b}{r^n} \quad (60)$$

где b – константа, характеризующая взаимодействие электронных оболочек изолированной пары ионов, а знак + указывает на то, что соответствующие силы взаимодействия являются силами отталкивания; n обычно значительно больше единицы. Складывая (59) и (60), мы получаем полную взаимную потенциальную энергию U иона и окружающей решётки без учёта энергии слабых сил (например, вандер-ваальсовых):

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r} + \frac{6b}{r^n} \quad (61)$$

Эта энергия является функцией расстояния между ионами.

В равновесном состоянии при отсутствии внешних сил потенциальная энергия иона должна быть минимальной, т.е. должно выполняться условие $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$. Воспользуемся этим условием для того, чтобы определить константу b .

Дифференцируя (61) по r и приравнявая производную нулю, получаем:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{a_M q^2}{r_0^2} - \frac{6nb}{r_0^{n+1}} = 0$$

и

$$b = \frac{a_M r_o^{n-1} q^2}{6n}$$

Подставляем полученное выражение для b в (61) и получаем следующее выражение для потенциальной энергии:

$$U = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o} \quad (62)$$

где r_o – равновесное расстояние между ионами, т.е. параметр решётки.

Энергия кристалла в целом может быть получена, если помножить (62) на половину общего числа ионов, заключающихся в кристалле. Половинное значение приходится брать потому, что выражение (62) определяет взаимную потенциальную энергию данного иона с окружающими; если просуммировать выражение (62) для всех ионов, то энергия каждого иона будет учтена дважды: как исходного иона и как того иона, с которым связан данный исходный ион. Полученное выражение окажется поэтому равным удвоенному значению энергии. Энергия единицы объёма кристалла должна быть поэтому положена равной

$$U_o = -0,87 \frac{n-1}{n} N \frac{q^2}{r_o} \quad (63)$$

где N – число ионов в единице объёма. Работа, численно равная этой энергии, должна быть затрачена для того, чтобы разнести все те ионы, из которых построен кристалл, на бесконечные расстояния друг от друга. Очевидно, что на каждую пару разноимённых ионов, содержащихся в кристалле, приходится энергия $U_o \frac{2}{N}$, т. е. $U_o = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o}$. Таким образом, выражение (62) можно трактовать как энергию пары ионов, “молекулы”, в кристалле.

Число ионов, содержащихся в единице объёма кристалла, можно положить равным числу элементарных кубов, содержащихся в этом объёме, которое, в свою очередь, равно $\frac{1}{r_o^3}$. Заменяя в формуле (63) N на $\frac{1}{r_o^3}$, мы получаем для энергии следующее выражение:

$$U_o = -0,87 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o^4} \quad (64)$$

Коэффициент n может быть определён, исходя из анализа механических свойств кристаллов. На самом деле, если подвергнуть кристалл механической деформации, например, всестороннему сжатию, то появятся силы, противодействующие сжатию и стремящиеся вернуть кристалл после удаления внешней силы к первоначальному объёму. Величина этих сил может быть вычислена, исходя из известной энергии решётки. Соответствующие коэффициенты упругости оказываются функциями коэффициента n , зарядов ионов и параметров решётки. Так как эти две последние величины нам хорошо известны, то можно, приравняв вычисленный и изме-

ренный коэффициент всестороннего сжатия, определить и n . Для случая каменной соли n , согласно определениям разных авторов, оказывается равным от 7,8 до 11,3. Для других щёлочно-галлоидных кристаллов n лежит в пределах от 3,96 до 19,7.

Поскольку n заметно больше единицы, дробь $\frac{n-1}{n}$ может быть приближённо положена равной 1. Но тогда формулы (59) и (62) оказываются практически совпадающими. Мы видим, таким образом, что энергия иона и соответственно всего кристалла в основном зависит от энергии кулоновского взаимодействия ионов; взаимодействие же электронных оболочек на величину энергии почти не влияет.

Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью

За последние годы большое значение приобрели вещества с высокой диэлектрической проницаемостью. Применение таких веществ в технике непрерывно расширяется. А потому весьма важной оказывается задача исследования причин высокой диэлектрической проницаемости этих веществ, изучения их диэлектрических свойств в зависимости от состава и структуры и, наконец, создание новых диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью.

Большинство ионных кристаллов имеет диэлектрическую проницаемость, лежащую в пределах 5–13, и квадрат показателя преломления 1,6–3,5. Это относится к щёлочно-галлоидным кристаллам, к кристаллическим окислам щёлочно-земельных металлов, к сульфидам, селенидам и т.п.

Исключение составляют, во-первых, полупроводники (например, серебряно- и медно-галогенные кристаллы), имеющие повышенный показатель преломления ($e_o = n^2 = 3,5 \div 4,5$), и, во-вторых, сравнительно небольшая группа кристаллов, которые наряду с повышенным показателем преломления ($e_o = n^2 = 3,5 \div 7,3$) имеют повышенную и весьма большую диэлектрическую проницаемость при всех электротехнических частотах (от 20 до 173), но в то же время не являются сегнетоэлектриками. Ионный характер решёток этих кристаллов в сочетании со сравнительно малой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры заставляет думать, что основными видами поляризации этих кристаллов являются смещение электронных оболочек ионов и смещение самих ионов. К этой группе относятся кристаллы типа рутила (TiO_2), высокая диэлектрическая проницаемость которого была впервые установлена Шмидтом в 1902 г. и кристаллы типа перовскита ($CaTiO_3$), высокая диэлектрическая проницаемость которого была впервые установлена Г. И. Сканами в 1944 г.

Вул и Гольдман измерили диэлектрическую проницаемость титанатов металлов второй группы системы Менделеева, которые образуют кри-

сталлы типа ильменит или перовскит. При этом были получены замечательные результаты:

а) все титанаты структуры перовскит имеют большую диэлектрическую проницаемость, чем титанаты структуры ильменит,

б) с увеличением атомного номера щелочного металла в данной подгруппе (перовскит или ильменит) диэлектрическая проницаемость растёт и

в) было впервые обнаружено, что титанат бария имеет исключительно высокую диэлектрическую проницаемость (свыше 1000),

а также ряд других замечательных свойств.

Дальнейшее исследование титаната бария показало, что он должен быть отнесён к новому виду сегнетоэлектриков.

В таблице 14 приводятся некоторые данные о кристаллах с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Сюда относится также сегнетоэлектрик – метатитанат бария, который при температурах выше точки Кюри не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, но имеет всё же высокую диэлектрическую проницаемость. Кристаллическая решётка титаната бария выше точки Кюри имеет структуру типа перовскита.

Таблица 14 показывает, что кристаллические структуры рутила и перовскита благоприятствуют высокой диэлектрической проницаемости. Большая разница между ϵ и n^2 могла бы быть объяснена большой поляризуемостью ионного смещения, т.е. своеобразной “рыхлостью” кристаллической решётки. Однако сравнительно высокие частоты собственных колебаний решётки, определённые оптическими измерениями (по “остаточным” лучам – см. 1 в таблице 14), показывают, что поляризуемость ионного смещения не может быть заметно больше, чем, например, у щёлочно-галоидных кристаллов.

Попытки объяснения высокой диэлектрической проницаемости рутила, основанные на применении к рутилу формулы Борна или формулы Клаузиуса–Мосотти, не привели к положительным результатам. Формула Борна получена на основании того предположения, что на ион в диэлектрике действует среднее макроскопическое поле, а формула Клаузиуса–Мосотти справедлива тогда, когда внутреннее поле равно лоренцову. Легко убедиться в том, что как к рутилу, так и к перовскиту ни формула Борна, ни формула Клаузиуса–Мосотти применены быть не могут.

Наряду с этим расширение класса диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью и всё большее применение их в технике делают задачу объяснения их экстраординарных свойств всё более актуальной. Чтобы выяснить причины высокой диэлектрической проницаемости рутила и перовскита необходимо, прежде всего, попытаться хотя бы в первом приближении учесть внутреннее поле в этих кристаллах.

Учёт внутреннего поля в первом приближении можно провести, следуя методу Лорентца (см. выше), по которому все молекулы (или ионы) диэлектрика, кроме рассматриваемой, разбиваются на две части вообра-

жаемой сферой, в центре которой находится рассматриваемая молекула (или ион).

Как уже было замечено, действующее поле в диэлектрике (т.е. поле, действующее на каждый ион) может быть представлено в виде следующей суммы:

$$E = E_{cp} + \frac{4pP}{3} + E_{доб}$$

где E_{cp} – среднее макроскопическое поле, P – электрический момент единицы объёма (поляризация) и $E_{доб}$ – добавочное внутреннее поле, обусловленное действием ионов, находящихся внутри сферы Лоренца.

В таких сравнительно сложных кристаллах, как рутил и перовскит, добавочное внутреннее поле может иметь заметное значение. Если считать, что электронные оболочки ионов в решётке рутила и перовскита имеют сферическую форму, то кристаллическую решётку, находящуюся в электрическом поле, можно считать построенной из точечных зарядов, каждому из которых следует приписать ещё наведённый электрический момент. Такое приближение, по существу вытекающее из борновской модели кристалла, является схематическим. Однако развитие более детальной картины в настоящее время вряд ли возможно. С другой стороны, совершенно очевидно, что приблизительный расчёт внутреннего поля в кристаллах типа рутила и перовскита – это первое, что нужно сделать, идя по пути выяснения причин их высокой диэлектрической проницаемости. Соответствующие расчёты были произведены Г. И. Сканами (ЖЭТФ, XVII, № 5, 399, 1947).

Электрические свойства слюды

Введение

Слюда, как диэлектрик, находит сейчас широкое применение в технике производства конденсаторов и различных изоляционных материалов. Слюды образуют обширную группу минералов, характеризующихся совершенной спайностью – способностью расщепляться на тонкие пластинки с ровной поверхностью. Из всех известных видов слюд мусковит и флогопит обладают наиболее выраженными и полезными электрическими свойствами, а слюдобумаги выполненные на основе этих композитов являются очень интересными объектами для научных исследований. Многие эффекты, происходящие в слюдобумагах находят широкое применение в технике и быту. Из электрических свойств слюдобумаг наиболее значимы и важны те, которые связаны с диэлектрической проницаемостью. Заметим, что значения этой величины в слюде могут меняться в широком диапазоне – от $2 \div 4$ до 10^6 . Материалы с такой величиной диэлектрической проницаемости позволяют создавать очень компактные устройства большой ёмкости для хранения и использования электрической энергии. При этом такие устройства совершенно не токсичны, что, конечно, немаловажно в сегодняш-

ней экологической обстановке, и достаточно дешёвы, поскольку слюды предостаточно в Земных недрах.

Ниже рассматривается ряд замечательных свойств слюдяных композитов, предпринимаются попытки их объяснения на основе известных теорий, а также обсуждается их практическое применение.

Строение слюды

Слюда в обычных условиях является хорошим диэлектриком и обладает малой проводимостью. В обычных условиях в ней практически отсутствуют свободные носители зарядов, но если слюдяной образец достаточно сильно нагреть, возникает значительное сквозное движение заряженных частиц под воздействием внешнего поля. В основном это движение ионов, которое приводит к появлению аккумуляторного эффекта, а при относительно малом увлажнении флогопита наблюдается значительный рост её адсорбционной емкости. Эти эффекты возникают за счёт своеобразного состава и строения кристаллов слюды. Для объяснения этих свойств следует рассмотреть более подробно строение кристаллов слюды.

В состав слюды входит множество различных элементов с различным процентным содержанием, основными элементами состава являются кремний, кислород, алюминий, магний, калий, водород, а также многие другие элементы в очень небольших количествах. Кристаллическую основу структуры слюд составляет плоский двойной кремне-кислородный пакет, который содержит гидроксильную группу OH^- и отстоящий на расстоянии порядка четырёх ангстрем ион калия K^+ . Эти два иона образуют жёсткие диполи, взаимодействия между которыми обеспечивают силы притяжения пакетов в кристалле.

Поскольку, кристаллы слюды имеют большое количество примесей, то кристалл не является идеальным и содержит очень много различных дефектов. Их наличие, а также кристаллическое строение приводит к образованию расслоений в слюдокристаллах, как в процессе их образования, так и при различного рода механических воздействиях в природных условиях. Эти расслоения имеют очень активные поверхности, а их активность объясняется мощными не скомпенсированными поверхностными полями возникающими в процессе расслоения или растрескивания.

Рассматривая кристалл флогопита или мусковита под микроскопом, при определённых условиях можно заметить микро- и субмикроблочность в их строении. Субмикроблоки представляют собой свободные от примесей, геометрически правильные объёмы кристалла, окружённые областями с дефектами. Объём дефектных областей в 2,3 раза меньше объёма не дефектных. Дефектные области представляют собой узлы кристаллической решётки с внедрёнными в них примесями, что само собой нарушает периодичность в кристалле, и приводит к уменьшению механической и электрической прочности в местах неоднородности. Поэтому в любом кри-

сталле природной слюды имеются расслоения, возникшие в процессе его образования. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Активность поверхности

Итак, мы выяснили, что под воздействием внешних механических напряжений или внутренних микронапряжений (в результате термоколебаний) происходит отделение кремне-кислородных пакетов друг от друга или от примесей по границам субмикроблоков. Это приводит к появлению электрических полей на их поверхности. Источниками этих полей являются как диполи, погружённые в пакет, так и “оторванные” атомы примесей. На поверхности расслоения преобладают поля образованные положительными зарядами диполя $K^+ - OH^-$ нежели отрицательными. Это имеет место поскольку отрицательные ионы погружены в пакет и частично нейтрализованы им. Но, кроме того, положительные поля высокой напряжённости создаются также ионами, которые заместили ионы калия, и имеют меньший атомный радиус, а, следовательно, создают вокруг себя поле большей напряжённости, чем ионы калия. Образовавшиеся активные центры взаимодействуют с молекулами окружающего вещества притягивая или отталкивая их

Если кристалл не изолирован, то к активным центрам притягиваются молекулы различных веществ, находящихся в атмосфере, в том числе и молекулы воды, имеющие значительный дипольный момент. Таким образом, на активные поверхности из окружающей атмосферы происходит диссорбция молекул веществ, а поскольку у молекул воды, зачастую, дипольный момент больше, чем у молекул других веществ, то в конечном итоге молекулы воды вытесняют другие вещества от активных центров, покрывая центры активности тонкими водными плёнками. Выясним влияние таких плёнок на электрические свойства слюды.

Водные плёнки в слюде

В зависимости от внешних условий, а именно, от влажности воздуха, меняется толщина водной плёнки в кристалле, а значит и напряжённость поля вблизи центров активности, поскольку вода частично нейтрализует заряды, разделяясь на ионы в сильных полях.

Ионы в водных плёнках появляются так же за счёт наличия примесных, слабосвязанных атомов в структуре кристалла. Таким образом, при наличии в окружающей кристалл атмосфере молекул воды в нём возникают водные плёнки, а у достаточно “сильных” центров активности они диссоциируют. То есть в слюде существуют “ловушки” содержащие ионы воды и примесные ионы. Такие системы в целом электронейтральны и достаточно стабильны, поскольку известно, что средняя температура испарения молекул воды с поверхности кристалла около 400 К. Возникшая система: центр – ион(ы) в первом приближении является диполем, поле которого

противоположно внешнему, если такое имеется. Если поместить образец слюды в электрическое поле, то внутри образца будет наблюдаться его ослабление. Это ослабление тем сильнее, чем больше в кристалле ловушек, содержащих ионы. Но ловушки в кристалле образуются около центров активности, число которых зависит от количества механических дефектов в кристалле. Из предшествующих рассуждений, следует ожидать, что у образцов слюды с множеством механических дефектов, то есть с большой электрически активной поверхностью, при увлажнении должна значительно увеличиваться диэлектрическая проницаемость, что действительно наблюдается на опыте.

Заметим, что поле, создаваемое ионами в плоскости кристалла, очень быстро убывает с расстоянием, и, если первый монослой воды имеет энергию связи с поверхностными ионами кристалла, превышающую энергию теплового движения молекул воды, то связь последующих слоёв быстро ослабевает с расстоянием, а молекулы воды этих слоёв становятся всё более подвержены влиянию внешнего электрического поля. Внешнее поле не может заметно отклонять молекулы первого слоя воды, поскольку он достаточно жестко связан с поверхностными ионами. Но дальнейшие слои как раз легко ориентируются полем и, следовательно, более сильно проявляются объёмные свойства воды.

Заметим, что с водными плёнками на поверхности кристаллов слюды связано ещё одно интересное явление – частотный ход. Это явление объяснимо с тех же позиций, что и зависимость диэлектрической проницаемости образца от степени его увлажнения. В случае тонких плёнок воды её молекулы жёстко связаны с ионами кристалла и слабо реагируют на воздействие внешнего электрического поля. Чем больше частота, тем меньшим оказывается влияние поля на молекулы слоёв. В случае же большой относительной влажности образца плёнки воды имеет толщину во много молекулярных слоёв, самые дальние из которых очень слабо взаимодействуют с ионами на поверхности кристалла, а потому при низких частотах ориентируются по полю, т.е. колеблются с той же частотой. С повышением частоты диполи воды не успевают переориентироваться по направлению внешнего поля, а на частотах выше 10^4 Гц молекулы воды совершают лишь тепловые колебания около своего положения равновесия, не реагируя на изменение внешнего поля.

Влияние воды на электрические свойства слюд

Для выяснения или подтверждения процессов происходящих в слюде при наличии молекул воды в окружающей среде можно провести ряд экспериментов, в которых в качестве образцов с большой активной поверхностью желательно выбрать флогопитовые слюдобумаги. Флогопитовые слюдобумаги представляют собой слюдо-водные композиты, состоящие из слюдяных лепестков связанных тонкими плёнками воды. Изготов-

ление слюдобумаг осуществляется путём осаждения слюдяной пульпы, состоящей из мелких частичек слюды неправильной формы взвешенных в воде. Эти частички когда-то составляли природный кристалл слюды, но в процессе механической обработки он был раздроблен на мелкие кусочки и теперь из них приготовлен слюдяной композит, имеющей очень большое число дефектов, большую активную поверхность и, соответственно, большое число центров электрической активности.

При помещении образцов во влажную среду они очень интенсивно впитывают воду за счёт большой площади активной поверхности и, как следствие, высокой гигроскопичности. Эксперименты показывают, что с увеличением процентного содержания воды в образце происходит ощутимый рост электрической ёмкости образцов, который можно объяснить увеличением диэлектрической проницаемости флогопитов. Вспомним, что диэлектрическая проницаемость вещества это величина, показывающая, во сколько раз ослабляется внешнее поле в диэлектрике. Чтобы внешнее поле ослаблялось, в диэлектрике должно появиться своё поле противоположное внешнему, а это происходит при его поляризации. Явление поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика, имеющих электрический заряд того или иного знака, в результате чего каждый микроскопический объём диэлектрика приобретает некоторый наведённый электрический момент. Существуют различные виды поляризации, но остановимся на той которая возникает в композите за счёт наличия в нём молекул воды, а именно, на ионной. Как мы уже выяснили ранее, на активные поверхности кристалла из окружающей среды происходит осаждение молекул воды, а на мощных электрических центрах происходит её диссоциация и центры частично нейтрализуются, возникшими ионами. Иными словами, наличие водных плёнок на электрических центрах активности, приводит к уменьшению их потенциалов, или если рассматривать центр активности, как потенциальную яму, ведёт к уменьшению её стенок. А при достаточном увлажнении происходит перекрывание плёнок различных центров, что значительно увеличивает вероятность перехода иона от одного центра к другому. Таким образом, в кристалле образуется цепочка, состоящая из активных центров по которой ионы могут перемещается не только на микроскопические расстояния, но и на макроскопические, то есть по всему кристаллу.

Макроскопически это соответствует увеличению тока текущего через образец, а микроскопически соответствует возникновению каналов ионной проводимости, которые позволяют перемещаться ионам к границам образца, создавая тем самым объёмный заряд, поле которого ослабляет внешнее. Ну, а в нашем случае уменьшение внешнего поля способствует накоплению большего заряда на обкладках конденсатора из флогопита, а значит, ведёт к увеличению его ёмкости, что, собственно, и наблюдается.

Также происходит рост сопротивления образца. Затем, через несколько минут от начала увлажнения сопротивление начинает падать. Это явление можно объяснить следующим образом. До увлажнения образцов в

их структуре уже имелись водные плёнки, адсорбировавшиеся из атмосферы, и те, за счёт которых держится каркас слюдяных лепестков, но эти плёнки очень тонкие и покрывают небольшую часть поверхности в композитах. Молекулы воды имеют электрический момент и поэтому выстраиваются вдоль поля центров электрической активности в образце. При помещении образца во влажную среду в слюдобумаге растёт число молекул воды взаимодействующих с центрами активности, теперь если поместить этот образец в поле, то произойдёт ориентационная поляризация плёночных молекул воды и на границе диэлектрика возникнет связанный заряд, за счёт которого в образце ослабнет внешнее поле, а значит, уменьшится число носителей заряда, освободившихся им до увлажнения.

Макроскопически для всего образца это соответствует увеличению его сопротивления. Таким образом, сопротивление увеличивается до определённого значения, а затем происходит его спад. При некотором количестве влаги в образце, его сопротивление достигает максимального значения, при дальнейшем увлажнении локальные плёнки воды начинают объединяться и в процессе переноса электрического заряда на макроскопические расстояния начинают принимать участие ионы удерживаемые сильными активными центрами это приводит к уменьшению сопротивления образца. Так же для увлажняемых образцов с ростом ёмкости наблюдается рост проводимости, что и следовало ожидать.

Образец слюды в электрическом поле

Можно также провести эксперимент другого рода: поместить образец слюды на некоторое время в электрическое поле; после пребывания в поле оставить его в покое, а затем произвести измерения ёмкости и сопротивления. Целью этого эксперимента являлось выяснение влияния электрических полей достаточно большой напряжённости на флогопитовые слюдобумаги, а точнее, производят ли сильные поля необратимые изменения в строении кристаллов слюды, что должно сказаться на электрических характеристиках образцов. В результате измерений значительных отклонений в сопротивлении и электрической ёмкости образца не может быть замечено. Это подтверждено множеством опытов. Здесь вспоминается подобный эксперимент. Если поместить некоторый расплавленный диэлектрик в сильное электрическое поле, выдержать в нём продолжительное время, вернуть вещество в твёрдое состояние, отключить внешнее поле и измерить электрические характеристики образца, то окажется, что вещество образца поляризовано. Это явление сохраняется в течение нескольких часов, а иногда и суток. Очевидно, что при внесении расплавленного диэлектрика во внешнее поле его молекулы (ионы) приобретают некоторый момент, который “замораживается” при затвердевании образца и сохраняется некоторое время. В конце концов, поляризация, конечно, исчезает за счёт теплового движения молекул диэлектрика. Видно, что в твёрдом диэлектрике молекулы менее свободны, чем в расплавленном, а потому при-

обретаемый ими дипольный момент значительно меньше, чем в описанном выше опыте.

Выводы

В данной работе мы подробно изучили сущность диэлектриков, особенности их строения, а также замечательные электрические свойства, находящие своё применение во многих областях современной науки и техники. Нами были подробно рассмотрены процессы, проходящие в диэлектриках при внесении их во внешнее электрическое поле, и величины характеризующие вещество диэлектрика с точки зрения влияния его на распределение поля в пространстве. Мы изучили различные виды поляризации веществ (электронного смещения, ионную, ориентационную и тепловую), определили, в каких случаях имеет место та или иная поляризация. При этом мы посчитали необходимым изложить общие принципы подсчёта поля внутри диэлектрика, в связи с чем вывели знаменитое уравнение Клаузиуса – Мосотти.

После этого мы рассмотрели различные методы измерения диэлектрической проницаемости веществ, а также случаи приобретения веществами больших значений диэлектрической проницаемости (с выяснением причин этого явления).

И, наконец, мы изучили строение слюды, особенности в расположении атомов, оказывающие влияние на механические и электрические свойства образцов. Были предприняты попытки объяснить механизм поляризации слюды, а также зависимости её электрических свойств от всякого рода примесей, дефектов, искажений решётки и т.д. Было выяснено, что чем больше дефектов и примесей в кристаллах слюды, тем больше площадь активной поверхности и, следовательно, выше диэлектрическая проницаемость образца.

Кроме того, рассмотрена очень важная особенность слюды, как диэлектрика. Будучи в активном механическом состоянии, слюда является гигроскопичным материалом, что обычно нежелательно для диэлектриков и изоляции. Но в нашем случае всё несколько иначе. Чем более активна и гигроскопична слюда, тем больше может быть площадь водяных плёнок на образце. Водяные плёнки, как мы убедились, оказывают существенное влияние на величину диэлектрической проницаемости слюды и, как следствие, повышают качества слюды как диэлектрика.

Ярко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости слюды от степени увлажнения образца позволяет использовать её как диэлектрический материал, работающий в широком диапазоне внешних условий и позволяющий регулировать свои электрические свойства. Следует заметить, что аккумуляторы, созданные на основе слюды, заряжаются намного быстрее щёлочно-кислотных, более безопасны, экологичны, дешёвы и легки в эксплуатации, а также более долговечны. Конденсаторы со слюдой в качестве диэлектрика обладают большой ёмкостью и потому способны накапливать огромную электрическую энергию. При использовании слюдо-водных композитов могут быть изготовлены компактные стабили-

затары электрической энергии. В них сочетаются свойства как конденсаторов, так и аккумуляторов: они способны накапливать энергию от источника, а затем, если это необходимо, отдавать накопленную энергию в течение долгого времени.

Дальнейшее подробное исследование свойств слюды откроет многие другие интересные эффекты, которые позволят значительно облегчить и улучшить многие устройства и приборы, а также глубже взглянуть на природу процессов, происходящих в диэлектриках.

Приложение

Поляризуемость атомов элементов одной группы периодической системы Менделеева

Таблица 1

| Элемент | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|-----------|--------------------------------|
| F | 0,4 |
| Cl | 2,4 |
| Br | 3,6 |
| J | 5,8 |

Поляризуемость атомов при увеличивающемся атомном номере

Таблица 2

| Элемент | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|----------|--------------------------------|
| C | 0,96 |
| N | 0,96 |
| O | 0,64 |
| F | 0,4 |

Поляризуемость ионов

Таблица 3

| Элемент | Число электронов у атома | | Число электронов у иона | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|--------------|--------------------------|--------|-------------------------|--------------------------------|
| | Слой К | Слой L | | |
| He | 2 | – | – | 0,197 |
| Li+ | 2 | 1 | 2 | 0,079 |
| Be++ | 2 | 2 | 2 | 0,035 |
| B+++ | 2 | 2; 1 | 2 | 0,020 |
| C++++ | 2 | 2; 2 | 2 | 0,012 |
| O-- | 2 | 2; 4 | *10 | 2,76 |
| F- | 2 | 2; 5 | *10 | 0,985 |

Ионизационный потенциал
и поляризуемость некото-
рых атомов одинаковой
структуры

Таблица 4

| Элемент | Ионизационный потенциал ($El \rightarrow El +$) в эл.-в | Поляризуемость $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|---------|---|--|
| Ne | 40,90 | 0,394 |
| Ar | 27,82 | 1,65 |
| Kr | 13,90 | 2,51 |
| Xe | 12,08 | 4,10 |

Ионизационный потенциал
и поляризуемость ионов
щелочных металлов

Таблица 5

| Элемент | Ионизационный потенциал ($El \rightarrow El +$) в эл.-в | Поляризуемость $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|---------|---|--|
| Li | 75,28 | 0,079 |
| Na | 47,0 | 0,197 |
| K | 31,7 | 0,879 |

ϵ и n для некоторых неполярных
газов при 20°C

Таблица 7

| Газ | ϵ | n_D | n_D^2 |
|----------|------------|----------|----------|
| Гелий | 1,000074 | 1,000035 | 1,000070 |
| Водород | 1,00027 | 1,00014 | 1,00028 |
| Азот | 1,00058 | 1,00030 | 1,00060 |
| Кислород | 1,00055 | 1,00027 | 1,00054 |
| Метан | 1,00095 | 1,00044 | 1,00088 |

Экспериментальные данные Лебедева (1891 год) о диэлектрической проницаемости паров полярных жидкостей

Таблица 8

| Газ | $t^{\circ}C$ | e |
|--------------------------|--------------|--------|
| Этиловый эфир | 100 | 1,0045 |
| Метиловый спирт | 100 | 1,0057 |
| Этиловый спирт | 100 | 1,0065 |
| Муравьино-метиловый эфир | 100 | 1,0069 |
| Муравьино-этиловый эфир | 100 | 1,0083 |
| Уксусно-метиловый эфир | 100 | 1,0073 |
| Пропионо-метиловый эфир | 119 | 1,0140 |
| Пропионо-этиловый эфир | 122 | 1,0140 |

Результаты вычислений e П. Н. Лебедевым

Таблица 9

| Вещество | $t^{\circ}C$ жидк. | e жидк. | d жидк. | D | $t^{\circ}C$ пара. | d пара. | $e - 1$ пара. вычисл. | $e - 1$ пара. измер. |
|--------------------------|-----------------------|--------------|--------------|------|-----------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| Вода | 14 | 83,7 | 0,999 | 1,04 | 170 | 0,0005 | 0,0014 | 0,0010 |
| Метиловый спирт | 14 | 32,7 | 0,800 | 0,88 | 100 | 0,0010 | 0,0034 | 0,0057 |
| Этиловый спирт | 14 | 27,0 | 0,798 | 0,89 | 100 | 0,0015 | 0,0051 | 0,0065 |
| Муравьино-метиловый эфир | 14 | 9,0 | 0,980 | 1,31 | 100 | 0,0020 | 0,0046 | 0,0069 |
| Уксусно-метиловый эфир | 14 | 7,7 | 0,932 | 1,35 | 100 | 0,0024 | 0,0053 | 0,0073 |
| Этиловый эфир | 7 | 4,76 | 0,740 | 1,33 | 100 | 0,0024 | 0,0054 | 0,0045 |
| Сероуглерод | 7 | 2,71 | 1,283 | 3,53 | 0 | 0,0034 | 0,0029 | 0,0029 |
| Бензол | 17 | 2,34 | 0,883 | 2,87 | 100 | 0,0025 | 0,0026 | 0,0027 |

Диэлектрическая проницаемость жидкостей (по Зилову)

Таблица 10

| Жидкость | Диэлектрическая проницаемость ϵ | | Показатель преломления | $\sqrt{\epsilon}$ | |
|--------------------------|--|-------|------------------------|-------------------|--------------|
| | | | | Первый метод | Второй метод |
| Скипидар 1 (терпентин 1) | 2,153 | 2,173 | 1,458 | 1,468 | 1,473 |
| Скипидар 2 (терпентин 2) | – | 2,275 | 1,453 | – | 1,507 |
| Керосин 1 (петроль 1) | 2,071 | – | 1,422 | 1,439 | – |
| Керосин 2 (петроль 2) | – | 2,037 | 1,435 | – | 1,428 |
| Бензол | 2,198 | – | 1,486 | 1,483 | – |

Диэлектрическая проницаемость жидкостей (по Косоногову)

Таблица 11

| Жидкости | | Длина волны, см | | | | | Показатель преломления при $I = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ |
|------------------|-------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|---|
| | | 1,92 | 2,95 | 4,30 | 6,43 | 9,04 | |
| Жидкий парафин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,476 | 1,475 | 1,458 | 1,445 | 1,433 | 1,4857 |
| | ϵ | 2,179 | 2,176 | 2,126 | 2,088 | 2,053 | |
| Керосин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,459 | 1,453 | 1,443 | 1,429 | 1,417 | 1,4582 |
| | ϵ | 2,129 | 2,111 | 2,082 | 2,042 | 2,008 | |
| Бензин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,561 | 1,560 | 1,525 | 1,520 | 1,504 | 1,4010 |
| | ϵ | 2,437 | 2,434 | 2,326 | 2,326 | 2,262 | |
| Касторовое масло | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,421 | 1,385 | 1,419 | 1,992 | 2,000 | 1,4804 |
| | ϵ | 2,019 | 1,918 | 2,014 | 3,968 | 4,00 | |

Диэлектрическая проницаемость и показатель преломления света для некоторых неполярных жидких диэлектриков

Таблица 12

| Характер жидкости | Жидкость | n | n^2 | ϵ |
|-------------------|--------------------------|------|-------|------------|
| Неполярные | Четырёххлористый углерод | 1,46 | 2,13 | 2,23 |
| | Бензол | 1,50 | 2,25 | 2,27 |
| Слабополярные | Толуол | 1,50 | 2,25 | 2,39 |
| | Ксилол | 1,50 | 2,25 | 2,37 |

Экспериментальные данные Н. Шиллера (1874 г.) о диэлектрической проницаемости твёрдых диэлектриков

Таблица 13

| Диэлектрик | Диэлектрическая проницаемость | | Квадрат показателя преломления |
|--|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| | По способу Шиллера | По способу Зилова | |
| Чистый каучук | 2,12 | 2,34 | 2,25 |
| Парафин (прозрачный) | 1,68 | – | – |
| Парафин (молочнобелый) | 1,81 | 1,92 | 2,19 |
| | 1,89 | 2,47 | 2,34 |
| Вулканизированный каучук ¹⁾ | 2,69 | 2,94 | – |
| Эбонит ¹⁾ | 2,21 | 2,75 | – |
| Стекло полубелое ¹⁾ | 2,96 | – | – |
| | 3,66 | 4,12 | – |
| Белое зеркальное стекло ¹⁾ | 5,82 | 6,35 | – |

Примечание: диэлектрики, помеченные ¹⁾, содержат ионы или полярные группы.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов
типа рутила к перовскита.

Таблица 14

| Вещество | Структура | $\epsilon_{\infty} = n^2$ | ϵ в поликри- сталлическом состоянии | Длина волны, соотв. частоте собств. колеб. ионов решёт- ки (m) |
|-----------|-----------|---------------------------|--|--|
| TiO_2 | Рутил | 7,3 | 110 ÷ 114 | 13–39 |
| | | | 173 оси | |
| SnO_2 | Рутил | 4,37 | 24,0 | – |
| PbO_2 | Рутил | 6,76 | 26,0 | – |
| $BeTiO_3$ | Перовскит | – | 60 | – |
| $CaTiO_3$ | Перовскит | 5,3 | 130 | – |
| $SrTiO_3$ | Перовскит | – | 200 | – |
| $CaZrO_3$ | Перовскит | – | 28 | – |
| $BaZrO_3$ | Перовскит | – | 20 | – |

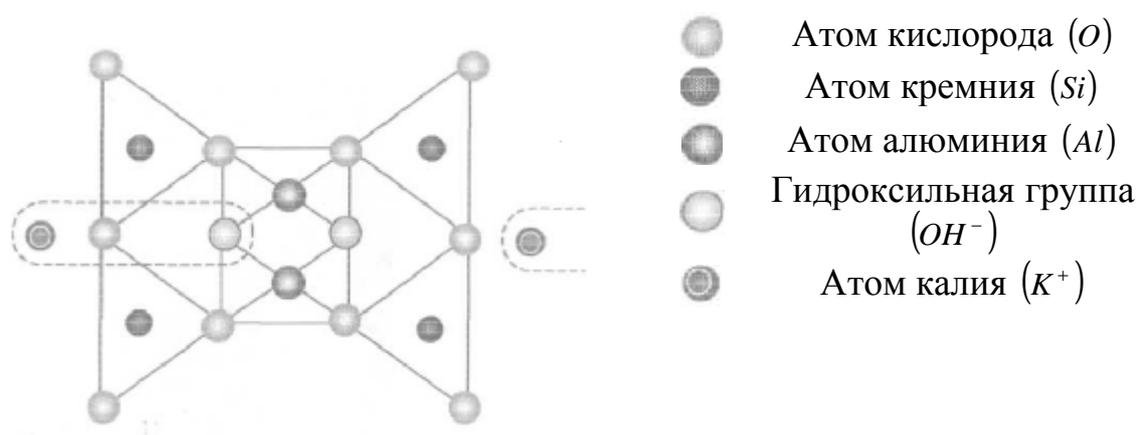


Рис.15 Двойной кремне-кислородный пакет

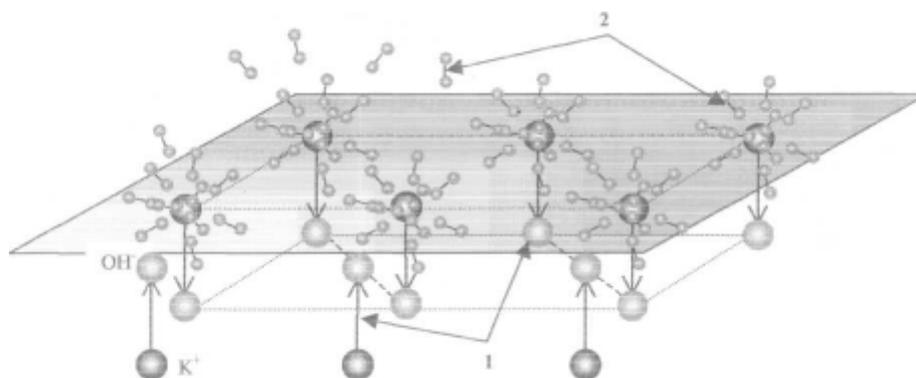


Рис.16 Адсорбция молекул на активных центрах:
 1 – пакетные диполи $K^+ - OH^-$.
 2 – молекулярные диполи вещества.

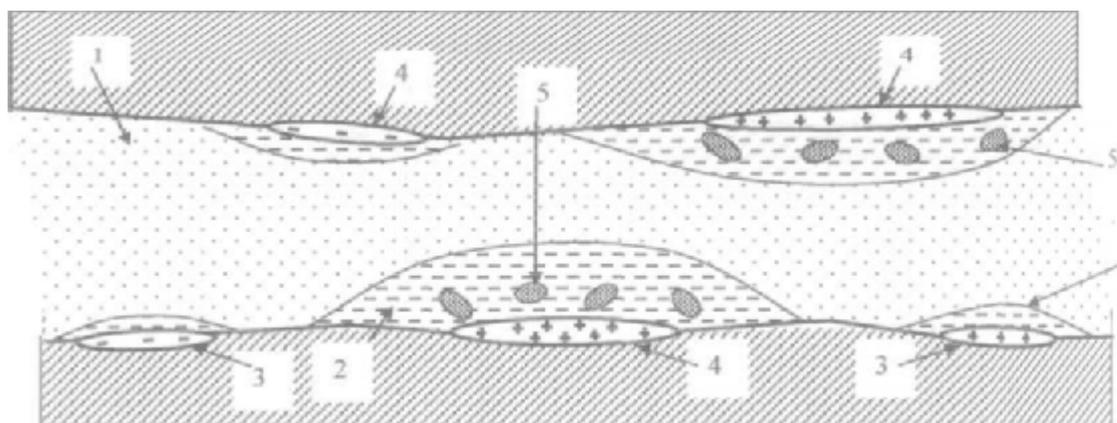


Рис.17 Расслоение в кристалле с водно-газовыми включениями:
 1 – газовое облако.
 2 – водная плёнка.
 3 – слабые активные центры.
 4 – сильные активные центры.
 5 – ионы.

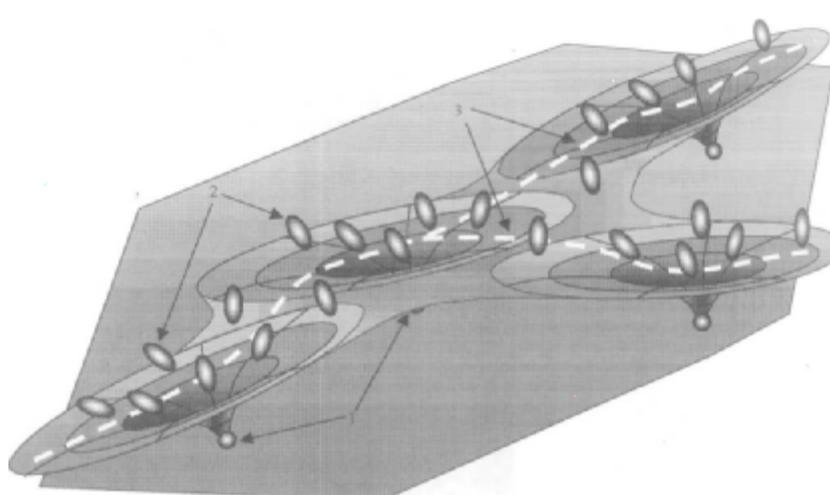


Рис.18 Возникновение каналов ионной проводимости (схема):

- 1 – активные центры.
- 2 – ионы в потенциальных ямах.
- 3 – каналы.

Список используемой литературы

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Электричество. М.: Наука – 1983 г. – с 656.
2. Матвеев А. Н. Электричество и магнетизм. М.: Высшая. школа – 1983 г. – с.463.
3. Электричество и магнетизм. Лабораторный практикум по физике под ред. Проф. Афанасьева А. Д., к.ф.-м.н. Левианта.В. М. – Иркутск: ИГУ, 2005 г. – 140 стр.
4. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. – М.: ГТТЛ, 1949 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ГОУ ВПО ИГУ)
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Л.А. Щербаченко

Физика диэлектриков
Методическое пособие

Иркутск 2005 г

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение..... | 3 |
| Поляризация диэлектриков. | 4 |
| Поляризованность диэлектрика в электрическом поле. | 4 |
| Электронная поляризация смещения в атомах и ионах..... | 5 |
| Поляризация ионного смещения. | 10 |
| Поляризация упруго связанных полярных молекул. | 12 |
| Поляризация, зависящая от теплового движения..... | 15 |
| Общие замечания..... | 15 |
| Тепловая ионная поляризация..... | 16 |
| Тепловая ориентационная поляризация..... | 20 |
| Действующее поле в диэлектрике. | 27 |
| Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов. | 27 |
| Поляризация газов. | 35 |
| Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью для газа..... | 35 |
| Поляризация неполярных жидких диэлектриков..... | 41 |
| Электронная поляризация твёрдых диэлектриков. | 46 |
| Поляризация твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов, полярных молекул и полярных радикалов. | 46 |
| Краткие сведения о твёрдых кристаллических телах..... | 49 |
| Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью. | 54 |
| Электрические свойства слюды..... | 56 |
| Введение. | 56 |
| Строение слюды..... | 57 |
| Активность поверхности..... | 58 |
| Водные плёнки в слюде..... | 58 |
| Влияние воды на электрические свойства слюд. | 59 |
| Образец слюды в электрическом поле..... | 61 |
| Выводы. | 63 |
| Приложение. | 65 |
| Список используемой литературы: | 72 |

Введение

Когда изучается какой-либо объект или явление, необходимо не только качественно и количественно описать его, но и проникнуть в его сущность. То есть, изучая, например, свойства газа как системы большого числа слабо взаимодействующих молекул, нужно прежде всего ответить на вопрос: “А что такое газ?”. Порой кажется абсурдным отвечать на вопросы, имеющие очевидный ответ. Однако при тщательном изучении сущности объекта вскрываются его характерные черты, признаки и свойства, существенно облегчающие исследование и открытие других более тонких свойств и явлений. Стоит вспомнить, как бессильна классическая механика перед задачей описать поведение газа и как хорошо справляется с ней статистическая физика и термодинамика. Это следствие элементарного рассмотрения сущности газа, его определения. В этом смысле, изучая диэлектрики и их свойства, мы не можем не возвращаться к вопросу: “А что такое диэлектрики?”. Именно поэтому вначале важно рассмотреть процессы в диэлектриках на микроскопическом уровне, а затем уже распространить полученные выводы на весь объём вещества. Это классический (а точнее универсальный) подход классической физики к изучению явлений. При этом, правда, предполагается непрерывность вещества, хотя на самом деле оно состоит из конечного числа частиц. Однако в пределах точности расчётов, приближений и измерений это может быть оправдано.

Итак, обращаясь к сущности диэлектриков, скажем: диэлектрики – это вещества, плохо проводящие ток. Это главная черта диэлектриков, отличающая их от проводниковых материалов. Проводники обладают резко выраженной электропроводностью, в связи с чем существование в них сильных электрических полей невозможно (иначе они просто разрушаются). В диэлектриках же свободных носителей заряда не существует, а потому в них можно накапливать огромную электрическую энергию. Умелое использование замечательных свойств диэлектриков существенно повысит уровень жизни человечества и раскроет новые возможности по созданию долговечных, экологически чистых и ёмких источников электрической энергии. Сейчас дальнейшее развитие электротехники невозможно без поиска и исследования новых материалов с заданными электрическими свойствами, способными работать в широком диапазоне внешних условий. Заметим, что особое значение принимают исследования зависимости свойств этих материалов от того механического состояния, в котором они находятся. Плёнки воды, микротрещины, поры, воздушные полости, т.е. различные дефекты и инородности существенно изменяют свойства образцов, а потому не могут быть оставлены без внимания.

Чтобы глубоко понять и изучить замечательные свойства диэлектриков, а также количественно их охарактеризовать, необходимо, конечно, рассмотреть процессы, проходящие в диэлектриках под действием внешнего поля, и найти величины, определяющие ход этих процессов.

Поляризация диэлектриков

Поляризованность диэлектрика в электрическом поле

Частицы (атомы, молекулы, ионы) диэлектрика под действием электрического поля превращаются в диполи, вследствие раздвижения положительных и отрицательных зарядов, из которых построены эти частицы. Неравномерность распределения заряда в диэлектрике, вызванная перемещением заряженных частиц в ограниченных областях под действием поля, равнозначна образованию некоторых диполей. Наконец, под действием поля происходит ориентация полярных молекул, если таковые содержатся в диэлектрике. Результат ориентации можно рассматривать как образование в диэлектрике диполей, оси которых расположены по направлению поля. Дипольный момент каждого такого диполя должен быть равен проекции дипольного момента полярной молекулы на направление поля.

Таким образом, действие всех разнообразных типов поляризации диэлектрика можно свести, в конечном итоге, к образованию в диэлектрике некоторого числа диполей, оси которых расположены по направлению поля. При этом положительные полюсы всех этих диполей оказываются сдвинутыми в направлении поля, а отрицательные – в противоположном направлении.

В связи с этим целесообразно характеризовать поляризованный диэлектрик некоторой векторной величиной, связанной с дипольным моментом каждого диполя и с плотностью диполей. Эта величина, равная сумме всех дипольных моментов, образованных в диэлектрике под действием электрического поля, в единице объёма диэлектрика, называется электрическим или дипольным моментом диэлектрика.

Обозначим электрический момент единицы объёма через $\overset{\cdot}{P}$. Тогда

$$\overset{\cdot}{P} = \sum_{i=1}^n \overset{\cdot}{p}_i, \quad (1)$$

где $\overset{\cdot}{m}$ – элементарный дипольный момент, образованный под действием поля в диэлектрике, n – число диполей в 1 см^3 диэлектрика.

Ввиду того, что все элементарные дипольные моменты, образованные под действием поля в диэлектрике, имеют одно и то же направление – направление поля, векторную сумму (1) можно заменить скалярной суммой.

Если число поляризующихся частиц в единице объёма диэлектрика равно n и средний дипольный момент каждой частицы, образованный под действием поля, равен m , то

$$P = p \cdot n \quad (2)$$

Очевидно, что чем сильнее поляризован диэлектрик, тем больше электрический момент единицы объёма $\overset{\cdot}{P}$.

Величину \dot{P} можно связать с диэлектрической проницаемостью диэлектрика ϵ .

С другой стороны, электрический момент единицы объёма может быть вычислен, если известны электрические моменты диполей, образованных под действием поля. Эти последние могут быть связаны с молекулярными константами диэлектрика. Таким образом, диэлектрическую проницаемость можно связать с молекулярными константами диэлектрика через электрический момент единицы объёма.

Как уже указывалось выше, процесс поляризации диэлектрика имеет весьма сложный характер.

Разберём последовательно каждый из отдельных видов поляризации диэлектрика.

Электронная поляризация смещения в атомах и ионах

Наиболее общей для всех диэлектриков является поляризация смещения зарядов в атомах, ионах или молекулах, из которых построен диэлектрик. Поляризация смещения может иметь место, вследствие, во-первых, смещения наиболее слабо связанных (валентных) электронов в атоме или ионе и, во-вторых, за счёт смещения ионов в молекуле. В тех случаях, когда диэлектрик построен из ионов (ионный кристалл), поляризация смещения имеет место также и за счёт смещения положительных ионов относительно отрицательных.

Поляризация смещения устанавливается быстро. Время установления поляризации электронного смещения сравнимо с периодом световых колебаний и составляет $10^{-14} - 10^{-15}$ сек. Время установления поляризации ионного смещения сравнимо с периодом собственных колебаний иона в положении равновесия и составляет $10^{-12} - 10^{-13}$ сек.

Если некоторый атом или ион находится под действием электрического поля с напряжённостью поля \dot{E} , то электроны смещаются против поля, а ядро – в направлении поля. Образуется система, обладающая некоторым дипольным моментом. Этот дипольный момент мы будем называть наведённым или индуцированным. Он существует только тогда, когда действует поле. Такое образование дипольного момента в атоме или ионе носит название электронной поляризации, или поляризации смещения электронных орбит.

Положим, что некоторый заряд q связан упругими силами $f = kx$. Тогда под действием поля он сместится на некоторое расстояние x в направлении поля и будет находиться в равновесии, если

$$kx = qE,$$

где k – коэффициент упругой связи, а \dot{E} – напряжённость поля. При этом образуется дипольный момент

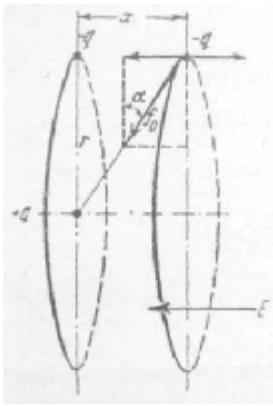


Рис. 1

$$m = q \cdot x,$$

или, если учесть, что при равновесии $x = \frac{qE}{k}$, то

$$m = \frac{q^2}{k} E, \quad (3)$$

т.е. индуцированный момент прямо пропорционален напряжённости поля.

На рис.1 изображено смещение электронной оболочки атома водорода под действием электрического поля (простейшая модель).

Коэффициент пропорциональности a между напряжённостью поля и индуцированным моментом называется поляризуемостью данной системы. Из формулы (3) видно, что

$$a = \frac{q^2}{k}. \quad (4)$$

Если смещение заряда происходит в атоме или ионе, то смещается электрон относительно ядра. При малых смещениях электрона можно считать, что возвращающая сила прямо пропорциональна расстоянию, т.е. действительно является квазиупругой силой $f = kx$. Для простейшей модели атома водорода это легко показать (рис.1). Пусть орбита электрона под действием внешней перпендикулярной ей силы сместилась на расстояние x от ядра. Тогда возвращающая сила будет равна проекции силы притяжения между электроном и ядром f_0 на напряжённость поля:

$$f = f_0 \sin \alpha = \frac{q_1 q_2 x}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}},$$

где q_1 – заряд ядра, q_2 – заряд электрона, x – смещение и r – радиус орбиты.

Если $x \ll r$ и $q_1 = q_2$, то

$$f = \frac{q^2}{r^3} x, \quad (5)$$

т.е. действительно возвращающая сила прямо пропорциональна смещению.

Грубый подсчёт даёт возможность оценить поляризуемость атома водорода.

Формула (5) даёт выражение квазиупругой силы, действующей на электрон при его смещении. Для атома водорода заряд ядра равен заряду электрона. Коэффициент упругости k будет равен

$$k = \frac{f}{x} = \frac{q^2}{r^3}.$$

Поляризуемость a можно вычислить, пользуясь выражением (4):

$$a = \frac{q^2}{k} = r^3. \quad (6)$$

Для атома водорода радиус орбиты порядка $0,5 \cdot 10^{-8}$ см, а следовательно, $a = 0,125 \cdot 10^{-24}$ см³. Измерения дают, как будет показано ниже, результат того же порядка. Более строгий квантовомеханический расчёт даёт результат, по порядку совпадающий с (б):

$$a = \frac{9}{2} r^3. \quad (ба)$$

т.е. поляризуемость водородного атома оказывается близкой к кубу радиуса электронной орбиты. Формула (ба) даёт результат, хорошо согласующийся с опытом.

Для более сложных атомов формула (ба) непригодна. Однако можно ожидать, что с увеличением радиуса электронной орбиты поляризуемость атома должна сильно возрасти, так как связь между электроном и ядром при этом уменьшается.

При увеличении числа электронов на орбитах в атоме поляризуемость также должна расти; каждый электрон будет испытывать под действием электрического поля некоторое смещение. Наибольшее смещение под действием поля должны испытывать валентные электроны, как наиболее слабо связанные с ядром.

Исходя из этих соображений, можно предсказать, в каком направлении должна изменяться поляризуемость атома при переходе от одного элемента к другому в том порядке, в каком они расположены в периодической системе Менделеева. При переходе вдоль столбцов таблицы Менделеева сверху вниз поляризуемость атома от элемента к элементу должна увеличиваться. Действительно, при таком переходе общее число электронов на орбитах увеличивается, и радиус внешней орбиты растёт. Это положение иллюстрируется данными, сведёнными в таблицу 1 (см. приложение).

При увеличении порядкового номера элемента вдоль по строке периодической системы поляризуемость атома может и возрасти, и убывать в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или же эффект уменьшения радиусов орбит. Так, например, атомы углерода и азота обладают одинаковой поляризуемостью, видимо, потому, что оба указанных эффекта при переходе от углерода к азоту взаимно уничтожаются (см. табл. 2 (см. приложение)).

Поляризуемость самых различных атомов всегда имеет порядок куба радиуса ($\sim 10^{-24}$ см³).

В ряде случаев существенное значение имеет электронная поляризуемость ионов. Многие кристаллические диэлектрики построены из ионных решёток. В аморфных диэлектриках имеется большое число различных ионов. Весьма важно знать поэтому электронную поляризуемость того или иного иона. Поляризация смещения электронных орбит в ионе имеет примерно тот же характер, что и в атоме.

Наиболее устойчивыми являются те ионы, электронная оболочка которых соответствует электронной оболочке атомов того или иного инертного газа.

Если сравнивать поляризуемости таких ионов одного и того же периода периодической системы Менделеева, то оказывается, что при увеличении атомного номера поляризуемость иона уменьшается. Возьмём, например, ионы, у которых структура подобна структуре атома гелия, имеющего всего два электрона.

Данные о поляризуемости таких ионов сведены в таблицу 3 (см. приложение).

Из этой таблицы видно, что поляризуемость падает с увеличением атомного номера или заряда ядра, если структура ионов одинакова.

Это и понятно, так как увеличение заряда ядра при примерно постоянном расстоянии от ядра до электрона резко увеличивает связь между электроном и ядром, а, следовательно, поляризуемость. Отрицательные ионы (O^{--} и F^- в таблице 3) имеют значительно больше электронов в оболочке, чем положительные ионы того же периода. Структура их далека от структуры атома гелия и в то же время не приближается к структуре атома неона. Радиусы электронных орбит сравнительно велики, и поэтому поляризуемость велика.

Величина поляризуемости иона может быть сопоставлена с ионизационным потенциалом. Высокий ионизационный потенциал является следствием сильной связи электрона с ядром. Поэтому, чем выше ионизационный потенциал, тем меньше должна быть поляризуемость. Эта связь иллюстрируется таблицей 4.

Из таблицы 4 (см. приложение) видно, что чем больше ионизационный потенциал, тем меньше поляризуемость атома.

Та же закономерность наблюдается и у ионов. Поляризуемость одновалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва второго электрона. Поляризуемость двухвалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва третьего электрона и т.д. В таблице 5 (см. приложение) сопоставлены ионизационные потенциалы и поляризуемости ионов одинаковой структуры.

Эта связь между поляризуемостью и ионизационным потенциалом вполне понятна, так как обе эти величины зависят при одном и том же числе электронов от заряда ядра и от радиусов орбит.

В таблице 6 (см. приложение) приведены данные о поляризуемости и радиусах различных ионов. По этой таблице можно проследить убывание поляризуемости с увеличением заряда ядра для ионов с одинаковым числом электронов.

Резко выделяются в этой таблице отрицательные ионы, имеющие повышенную поляризуемость по сравнению с большинством положительных ионов. Кроме того, видно, что для большинства ионов поляризуемость сравнима с кубом радиуса.

Значения поляризуемостей и радиусов различных ионов

Таблица 6

| Ион | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ | $r \cdot 10^8 \text{ см}$ | $r^3 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ | $\frac{a}{r^3}$ |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------|
| <i>He</i> | 0,197 | – | – | – |
| <i>Li</i> ⁺ | 0,079 | 0,78 | 0,475 | 0,166 |
| <i>Be</i> ²⁺ | 0,035 | 0,34 | 0,039 | 0,891 |
| <i>O</i> ²⁻ | 2,76 | 1,32 | 2,30 | 1,20 |
| <i>Na</i> ⁺ | 0,197 | 0,98 | 0,94 | 0,210 |
| <i>Mg</i> ²⁺ | 0,114 | 0,78 | 0,475 | 0,240 |
| <i>Al</i> ³⁺ | 0,067 | 0,57 | 0,186 | 0,360 |
| <i>Cl</i> ⁻ | 3,43 | 1,81 | 5,93 | 0,579 |
| <i>K</i> ⁺ | 0,879 | 1,33 | 2,30 | 0,382 |
| <i>Se</i> ²⁺ | 6,42 | 1,91 | 6,96 | 0,922 |
| <i>Br</i> ⁻ | 4,80 | 1,96 | 7,53 | 0,638 |
| <i>Te</i> ²⁻ | 9,60 | 2,11 | 9,40 | 1,02 |
| <i>Hg</i> ²⁺ | 1,99 | 1,12 | 1,41 | 1,41 |
| <i>Pb</i> ²⁺ | 4,32 | 1,32 | 2,3 | 1,89 |

Из таблицы 6 видно, что только для Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и K^+ отношение $\frac{a}{r^3}$ значительно меньше единицы. Для всех же остальных ионов, указанных в таблице, это отношение довольно близко к единице.

Некоторые ионы (O^{2-} , C^{4+} , B^{3+} , S^{2-} , Ti^{4+} , Te^{2-} , Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) характеризуются большим значением отношения $\frac{a}{r^3}$.

Электрический момент единицы объёма, определяющий поляризацию, зависит не только от индуцированного момента каждой элементарной частицы, но и от числа таких частиц в 1 см^3 . Поэтому важную роль играет величина $\frac{a}{r^3}$. Действительно, если ион обладает большой поляризуемостью при сравнительно небольшом радиусе r , то, во-первых, в единице объёма уместится большое число таких ионов, и, во-вторых, индуцированный момент каждого иона будет достаточно велик. Следовательно, электрический момент единицы объёма и диэлектрическая проницаемость вещества будут велики.

При подборе веществ с большой диэлектрической проницаемостью нужно вводить в их состав в первую очередь ионы, характеризующиеся большим значением $\frac{a}{r^3}$ (например, Ti^{4+} , Pb^{2+} , O^{2-}).

Ионы, являющиеся составной частью комплекса, имеют обычно меньшую поляризуемость, чем свободные ионы, для которых приведены значения в таблице 6. Это обуславливается, по-видимому, тем, что смещению электронных оболочек одного иона препятствуют отталкивающие силы со стороны электронных оболочек других ионов комплекса.

Значения поляризуемости конов Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др. не указаны в таблице 6, так как для этих ионов измерения не дают достаточно точных результатов.

Поляризация ионного смещения

Поляризация смещения положительных ионов относительно отрицательных в наиболее чистом виде проявляется в ионных кристаллах. Однако основные черты этого типа поляризации можно проследить на простейшем примере одной молекулы, состоящей из двух разноимённых ионов.

Связь между частицами в молекуле имеет весьма сложный характер. Двумя предельными случаями внутримолекулярной связи являются гетерополярная (ионная) связь и гомеополярная (атомная) связь. В первом случае часть электронов полностью переходит от одного атома к другому, и образуются два разноимённых иона, между которыми действуют электростатические, силы притяжения и силы отталкивания электронных оболочек. Во втором случае электроны обоих атомов в сильной степени коллективизированы, и внутримолекулярные силы имеют весьма сложный характер; эти силы относятся к типу вандерваальсовых сил.

Очевидно, что поляризация ионного смещения в молекуле в чистом виде может иметь место только в том случае, если структура молекулы близка к чисто гетерополярной. Тогда основной роль играют силы кулоновского притяжения между разноимёнными ионами и силы отталкивания их электронных оболочек; остальными силами (силами притяжения вследствие взаимной электронной поляризации ионов, вандерваальсовыми силами и пр.) можно при первом качественном рассмотрении вопроса пренебречь.

Энергия отталкивания электронных оболочек ионов определяется по степенной формуле:

$$U_{omm} = \frac{b}{r^n}$$

где r – расстояние между центрами ионов, n – показатель степени, лежащий в пределах 7-11, и b – постоянная для двух данных ионов. Более точная формула имеет экспоненциальный вид (см. ниже).

Условие равновесия гетерополярной молекулы при сделанных выше допущениях сводится к равенству кулоновской силы притяжения и силы отталкивания электронных оболочек, т.е.

$$-\frac{q^2}{a^2} + \frac{nb}{a^{n+1}} = 0, \quad (7)$$

где a – расстояние между центрами ионов в случае равновесия, q – заряд иона. Если же принять более точную экспоненциальную зависимость сил отталкивания электронных оболочек, то условие равновесия гетерополярной молекулы примет такой вид:

$$-\frac{q^2}{r^2} + \frac{b}{r} \left(1 + \frac{Z_1}{n_1} + \frac{Z_2}{n_2} \right) e^{-\frac{r}{a}} = 0 \text{ при } r = a,$$

где Z_1 и Z_2 – атомные номера ионов, n_1 и n_2 – числа валентных электронов. Коэффициент r для соединений галогенов с щелочными и щёлочно-земельными металлами колеблется в пределах от $0,32 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ до $0,38 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Величина b – постоянная для данной пары ионов.

$$\text{Из (7) следует, что } b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}.$$

Поляризуемость гетерополярной молекулы можно оценить, исходя из следующих соображений. Если гетерополярная молекула находится в электрическом поле напряжённостью E , то на каждый ион в этой молекуле действует сила qE . Эта сила раздвигает положительный и отрицательный ионы и создаёт индуцированный дипольный момент. Если поле направлено вдоль оси молекулы, то условие равновесия ионов в гетерополярной молекуле будет иметь такой вид:

$$-\frac{q^2}{r^2} + \frac{q^2 a^{n-1}}{r^{n+1}} + qE = 0,$$

где r – расстояние между центрами ионов при действии внешнего поля.

Под действием поля каждый из ионов противоположного знака смещается на Δr . Тогда расстояние между центрами положительного и отрицательного ионов увеличится на $2\Delta r$. Для малых полей это увеличение расстояния $2\Delta r$ будет значительно меньше r .

Возникающий индуцированный дипольный момент равен $2q\Delta r$. Этот дипольный момент является дополнительным к основному дипольному моменту (см. ниже), который имеет гетерополярная молекула и при отсутствии внешнего поля.

Мы видели, что поляризуемость электронного смещения a_e обратно пропорциональна коэффициенту упругой связи k (ср. (4)). В случае смещения ионов a_i также связана с коэффициентом упругой связи.

Изменение взаимной потенциальной энергии ионов, вызванное полем, равно при малых смещениях Δr упругой энергии, то есть

$$U(r + 2\Delta r) - U(r) = \frac{k(\Delta r)^2}{2} + \frac{k(\Delta r)^2}{2} = k(\Delta r)^2 \text{ при } \Delta r \rightarrow 0 \quad (8)$$

Продифференцировав (8) два раза по Δr , получим величину k :

$$k = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0} \quad (9)$$

Дипольный момент, образованный увеличением расстояния между ионами на $2\Delta r$, равен $2q\Delta r$. Равновесие иона определяется равенством

$$qE = k\Delta r. \text{ Поэтому } m = \frac{2q^2}{k} E \text{ и}$$

$$a_i = \frac{m}{E} = \frac{2q^2}{k} = \frac{4q^2}{\left. \frac{\partial^2 U(r+2\Delta r)}{\partial(\Delta r)^2} \right|_{\Delta r \rightarrow 0}} \quad (10)$$

Следовательно, зная зависимость потенциальной энергии иона от координат, можно найти поляризуемость ионного смещения того комплекса частиц, с которым связан данный ион.

Легко видеть, что в рассматриваемом случае

$$U(r+2\Delta r) = -\frac{q^2}{r+2\Delta r} + \frac{q^2 a^{n-1}}{n(r+2\Delta r)^{n+1}}$$

и что

$$\left. \frac{\partial^2 U(r+2\Delta r)}{\partial(\Delta r)^2} \right|_{\Delta r \rightarrow 0} = -\frac{8q^2}{a^3} + \frac{4(n+1)q^2}{a^3},$$

так как при $\Delta r = 0$ $r = a$.

Таким образом,

$$a_i = \frac{a^3}{n-1}$$

Расстояние a между центрами ионов может быть оценено как сумма их радиусов $r_1 + r_2$:

$$a_i = \frac{(r_1 + r_2)^3}{n-1},$$

т. е. поляризуемость ионного смещения гетерополярной молекулы сравнима с кубом радиуса иона и, следовательно, по порядку величины близка к электронной поляризуемости атомов и ионов. Вычисление поляризуемости гетерополярной молекулы могло бы быть проведено и при помощи более точной экспоненциальной формулы для энергии отталкивания электронных оболочек. Однако здесь нет необходимости в этом уточнении из-за оценочного характера подсчёта.

Поляризация неэлектронного смещения в молекулах, близких к гомеополярным, по понятным причинам выражена весьма слабо.

Поляризация упруго связанных полярных молекул

Полярными молекулами называются такие молекулы, которые обладают постоянным дипольным моментом m_0 . Если полярные молекулы свободны, то под действием электрического поля они ориентируются по направлению поля в той мере, в какой эта ориентация допускается тепловым движением. Тепловое движение является фактором дезориентации свободных полярных молекул. В тех случаях (для некоторых твёрдых диэлектриков), когда полярные молекулы сильно связаны между собой, под действием поля они могут поворачиваться лишь на малые углы.

Наличие квазиупругой связи между молекулами является причиной того, что эти молекулы под действием поля дают упругую поляризацию смещения, аналогичную разобранным выше типам поляризации.

Допустим, что полярная молекула с дипольным моментом m_0 упруго связана некоторыми силами, например, силами взаимодействия с окружающими полярными молекулами. Эти силы ориентируют нашу молекулу при отсутствии внешнего поля в определённом направлении.

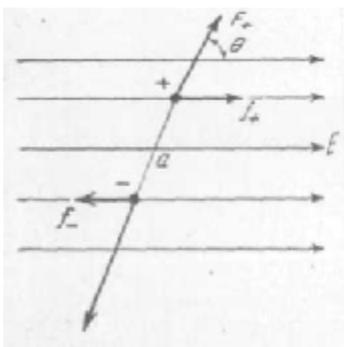


Рис.2

Пусть это направление составляет угол q с направлением поля (рис.2), причём квазиупругие силы, удерживающие полярную молекулу, характеризуются величиной силы F , действующей на единицу заряда; F является, таким образом, напряжённостью некоторого внутреннего поля.

Тогда в отсутствии внешнего поля потенциальная энергия закрепления полярной молекулы будет равна

$$U_0 = -m_0 F ,$$

так как угол между направлением силы F и направлением оси диполя равен нулю. Внешнее поле, создав вращающий момент, повернет полярную молекулу. Вращающий момент, действующий на диполь во внешнем однородном поле, равен, как известно из электростатики,

$$M = m_0 E \sin \left(\hat{m}_0, \mathbf{E} \right),$$

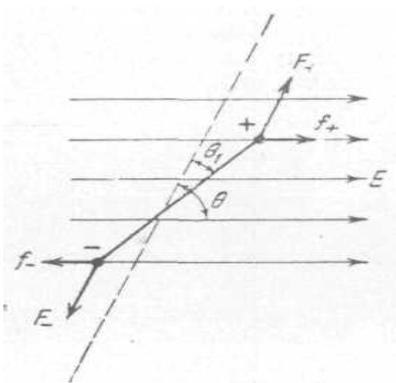


Рис.3

Полярная молекула будет находиться в равновесии, если вращающий момент внешнего поля будет равен обратному вращающему моменту квазиупругой силы F . Пусть это положение будет соответствовать повороту оси диполя на угол q_1 от первоначального положения её (рис. 3). Тогда условие равновесия имеет вид

$$m_0 F \sin q_1 = m_0 E \sin(q - q_1),$$

или

$$\sin q_1 = \frac{E}{F} \sin(q - q_1) \quad (11)$$

Если считать, что полярная молекула сильно закреплена, а внешнее поле не очень велико, тогда очевидно: $q_1 \ll q$, и выражение (11) примет следующий вид:

$$\sin q_1 = \frac{E}{F} \sin q \quad (11a)$$

Поворот полярной молекулы на угол q_1 в направлении поля E будет эквивалентен возникновению некоторого дипольного момента m в направлении поля. Действительно, до поворота диполя составляющая дипольного момента m_0 в направлении поля равна $m_0 \cos q$, а после поворота равна $m_0 \cos(q - q_1)$.

Следовательно, составляющая дипольного момента в направлении поля, возникшая под действием поля, равна

$$m = m_0 \cos(q - q_1) - m_0 \cos q = m_0 \cos q \cdot \cos q_1 + m_0 \sin q \cdot \sin q_1 - m_0 \cos q$$

или

$$m = -2m_0 \sin^2 \frac{q_1}{2} \cos q + m_0 \sin q \cdot \sin q_1 \quad (12)$$

Первым членом правой части (12) ввиду малости q_1 можно по сравнению со вторым членом пренебречь. Следовательно,

$$m = m_0 \sin q \cdot \sin q_1 \quad (12a)$$

или, вставляя (11a) в (12a), получим

$$m = \frac{m_0 \sin^2 q}{F} \cdot E \quad (13)$$

или

$$m = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{m_0 F} \cdot E \quad (14)$$

$m_0 F = |U_0|$ – абсолютная величина энергии закрепления полярной молекулы квазиупругими силами.

Таким образом,

$$m = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{|U_0|} \cdot E$$

Поляризуемость упруго связанной полярной молекулы оказывается равной

$$a_m = \frac{m}{E} = \frac{m_0^2 \sin^2 q}{|U_0|} \quad (15)$$

Как видно, поляризуемость зависит от того, какой угол q составляет поле с направлением квазиупругой силы, действующей на молекулу. Максимальная поляризуемость имеет место в том случае, когда направление квазиупругой силы, связывающей полярную молекулу, перпендикулярно направлению внешнего поля ($\sin q = 1$), ибо в этом случае вращающий момент, действующий на полярную молекулу, будет наибольшим. Поляризация диэлектрика в связи с этим будет зависеть от направления поля, т.е. будет обладать анизотропией. Максимальная поляризуемость равна

$$a_{m,\max} = \frac{m_0^2}{|U_0|} \quad (15a)$$

Для этого простого случая можно легко перейти к поляризации вещества, содержащего в 1 см^3 n упруго связанных полярных молекул, дипольный момент каждой из которых равен m_0 .

Предположим для простоты, что молекулы ориентированы квазиупругими силами лишь в направлении трёх взаимно перпендикулярных осей и что поле направлено по одной из этих осей (например, по оси x).

Тогда $\frac{n}{3}$ молекул, ориентированных по оси x , не будут подвержены действию вращающего момента внешнего поля; $\frac{2n}{3}$ молекул, ориентированных по осям y и z , повернутся на некоторый малый угол (q_1 – см. выше).

Вследствие этого каждая полярная молекула из этих $\frac{2n}{3}$ молекул будет обладать поляризуемостью, которая может быть определена по формуле (15а), так как углы между полем и осями y и z равны $\frac{p}{2}$.

Электрический момент единицы объёма оказывается равным

$$\mathbf{P} = \frac{2}{3} n a_{m,\max} E = \frac{2}{3} \frac{m_0^2}{|U_0|} n E \quad (16)$$

Эквивалентная поляризуемость каждой из n молекул в 1 см^3 диэлектрика оказывается равной

$$a_{m,\text{экв}} = \frac{2}{3} a_{m,\max} = \frac{2}{3} \frac{m_0^2}{|U_0|}. \quad (17)$$

Таким образом, поляризация упруго связанных полярных молекул зависит не только от величины электрического момента каждой молекулы m_0 , но и от энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

Время установления поляризации упруго связанных полярных молекул порядка 10^{-13} сек.

Поляризация, зависящая от теплового движения

Общие замечания

Рассмотрим теперь поляризацию, которая хотя и обуславливается действием электрического поля, но зависит от теплового движения частиц.

В любом диэлектрике имеется определённое количество заряженных частиц, которые относительно слабо связаны с окружающими частицами. Эти заряженные частицы при своём тепловом движении перемещаются на расстояния, сравнимые или большие размеров молекул.

Электрическое поле вносит некоторый порядок в хаотическое движение заряженных частиц. В результате этого в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, создающее в диэлектрике некоторый электрический момент. Такое распределение слабо связанных заряженных частиц в диэлектрике является поляризацией, которая сильно зависит от интенсивности теплового движения, т.е. от температуры.

Частицами, которые реагируют на внешнее электрическое поле, могут быть полярные молекулы, группы молекул, объединённые в более или

менее сложные полярные радикалы, отдельные ионы и, наконец, более или менее сложные заряженные комплексы молекул.

Наиболее простым видом поляризации, зависящей от теплового движения заряженных частиц, является поляризация, обусловленная движением отдельных ионов внутри диэлектрика. Движение ионов ограничено значительными потенциальными барьерами. Будем называть такую поляризацию «ионных перебросов» тепловой ионной поляризацией.

Другим также простым и часто встречающимся видом поляризации является поляризация ориентации слабо связанных полярных молекул. Назовём такую поляризацию тепловой ориентационной поляризацией.

Основные закономерности для всех разновидностей поляризации, связанной с тепловым движением, имеют общий характер и поэтому могут рассматриваться с одной общей точки зрения.

Будем рассматривать поляризацию, обусловленную движением отдельных слабо связанных ионов в диэлектрике – тепловую ионную поляризацию – как простейшую модель поляризации разбираемого вида.

В связи с этим рассмотрим сначала основные закономерности тепловой ионной поляризации с тем, чтобы потом применить их к другим видам поляризации, связанной с тепловым движением, в частности, к тепловой ориентационной поляризации.

Тепловая ионная поляризация

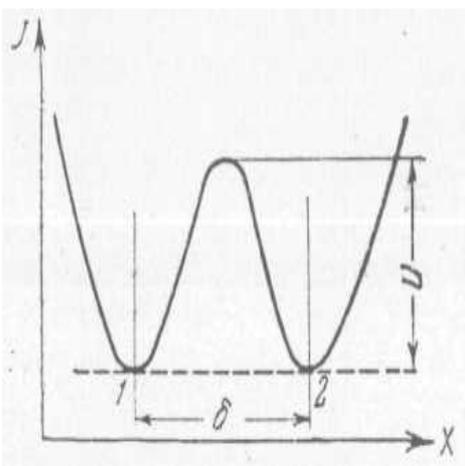


Рис.4

Пусть твёрдый диэлектрик построен из ионов или содержит ионные примеси. Допустим, что движение иона ограничено определённой областью. Это значит, что ион находится под действием окружающих его частиц (тоже ионов или молекул), причём потенциальная энергия иона имеет относительно минимальное значение в ограниченном пространстве. Допустим далее, что ион может находиться также и в соседнем положении, в котором потенциальная энергия иона имеет относительный минимум той же глубины

(рис.14). Расстояние между этими двумя возможными положениями иона обозначим через d .

Вероятность переброса иона из 1-го положения во 2-е (рис.14) и обратно зависит от величины местного максимума потенциальной энергии иона U , который разделяет положения 1 и 2, и от температуры.

Тепловое движение ионов в диэлектрике (негазообразном) состоит из колебаний в месте закрепления и перемещений на некотором пути «свободного» пробега от одного места закрепления до другого. Эти перемещения могут совершать только те ионы, которые имеют энергию теплового

движения, достаточную для преодоления местного потенциального барьера U . Вероятность того, что частица, участвующая в тепловом движении, имеет энергию, большую U или равную U , равна, согласно статистике

Больцмана, $e^{-\frac{U}{kT}}$, где T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. В закреплённом положении (1 или 2 на рис.14) ион совершает колебания с частотой n , которая определяется упругостью сил связи в месте закрепления. В отсутствии внешней силы все направления перебросов ионов через местный потенциальный барьер равновероятны. Число ионов, перебрасываемых в единицу времени и в единице объёма через барьер в данном направлении, например, положительном направлении по оси x , можно выразить как

$$n = \frac{n_0}{6} n \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (18)$$

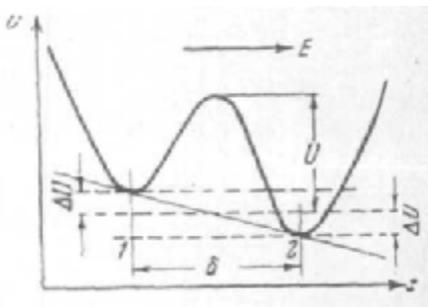


Рис.5

где n_0 – общее число рассматриваемых слабо связанных ионов в единице объёма диэлектрика. Действительно, вследствие хаотичности теплового движения можно считать, что вдоль каждой из трёх взаимно перпендикулярных осей в пространстве движется одна треть ионов n_0 ; половина из них, т.е. $\frac{n_0}{6}$, движется в направлении положительной оси x . Число “попыток”

перескочить через потенциальный барьер U равно $\frac{n_0}{6} n$, так как именно n раз в секунду колеблющийся ион будет двигаться в направлении положительной оси x . Однако из всех этих “попыток” перескока только те увенчаются успехом, для которых энергия движения, иона будет равна или больше U , т. е. для получения числа действительно перескочивших через потенциальный барьер ионов необходимо величину $\frac{n_0}{6} n$ помножить на

вероятность $e^{-\frac{U}{kT}}$.

При отсутствии внешнего поля число ионов, перебрасываемых из положения 1 в положение 2, равно числу ионов, перебрасываемых в противоположном направлении, и распределение ионов равномерно.

Если наложить внешнее поле E , то картина существенно изменится. Пусть внешнее поле направлено по оси x . Если поле однородно, то потенциальная энергия иона в этом поле должна изменяться с расстоянием линейно. Кривая изменения полной потенциальной энергии с расстоянием будет являться результатом наложения кривой, показанной на рис.14, и наклонной прямой (рис.15).

Высота потенциального барьера, который должен преодолеть ион при переходе из положения 1 в положение 2, будет меньше, чем при обратном переходе. Нетрудно видеть, что в первом случае потенциальный барьер равен $U - \Delta U$, а во втором $U + \Delta U$, где ΔU – изменение потенциальной энергии, вызванное наложением поля E , на расстоянии $\frac{d}{2}$ (рис. 15).

Если заряд иона равен q , то $\Delta U = \frac{qEd}{2}$. Естественно, что в направлении поля, т. е. из положения 1 в положение 2, будет перебрасываться в единицу времени большее число ионов, чем в обратном направлении.

Обозначим $\frac{1}{3}$ числа ионов в единице объёма, занимающих положения 1, через n_1 и соответственно занимающих положения 2 – через n_2 . Естественно, что $n_1 + n_2 = \frac{n_0}{3}$. Тогда бесконечно малое изменение dn_1 за время dt можно в первом приближении (при $U > kT$) выразить следующим образом:

$$dn_1 = \left(-n_1 n \cdot e^{-\frac{U-\Delta U}{kT}} + n_2 n \cdot e^{-\frac{U+\Delta U}{kT}} \right) \quad (19)$$

Обозначим, далее, уменьшение числа ионов в положениях 1, равное увеличению числа ионов в положениях 2, через Δn . Очевидно, что $\Delta n = \frac{n_0}{6} - n_1 = n_2 - \frac{n_0}{6}$, так что $n_2 - n_1 = 2\Delta n$.

Вставляя Δn в дифференциальное уравнение (19) и рассматривая пока только слабые поля, для которых $\Delta U \ll kT$ и справедливо приближённое равенство $e^{\pm \frac{U}{kT}} = 1 \pm \frac{\Delta U}{kT}$, получим:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} + \frac{n_0}{3} \frac{\Delta U}{kT} n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \quad (20)$$

Нахождение зависимости Δn от времени путём интегрирования дифференциального уравнения (20) не представляет никакого труда, если считать, что поле, действующее на каждый ион, равно среднему макроскопическому полю в диэлектрике, и, следовательно, при установлении поляризации не изменяется. Хотя на самом деле это и не так, но чтобы избежать здесь громоздких выкладок, будем приближённо считать пока, что $E = const$ и, следовательно, $\Delta U = const$. Введём обозначение

$$t = \frac{e^{-\frac{U}{kT}}}{2n} \quad (21)$$

Решая уравнение (20), получим:

$$\Delta n = C e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{n_0 \Delta U}{6kT}$$

где C – произвольная постоянная, равная $-\frac{n_0\Delta U}{6kT}$ при условии, что при $t=0$ Δn также равно нулю.

Таким образом,

$$\Delta n = \frac{n_0\Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{t}} \right) = \frac{n_0qEd}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{t}} \right) \quad (22)$$

Величину t можно назвать временем релаксации слабо связанных ионов; она определяет скорость увеличения величины t со временем после наложения поля. В стационарном состоянии, которое рассматривается в этой главе, т. е. при $t = \infty$

$$\Delta n_{\infty} = \frac{n_0\Delta U}{6kT} = \frac{n_0qEd}{12kT} \quad (23)$$

Таким образом, наложение электрического поля создаёт асимметрию в распределении слабо связанных ионов в диэлектрике даже в том случае, если энергия, которую приобретает ион под действием поля, недостаточна для срыва его с места закрепления. Активизирующую роль здесь играет тепловое движение, а поле создаёт лишь избыточный направленный переброс ионов, сорванных тепловым движением. Неравномерность распределения зарядов увеличивается с момента наложения поля до тех пор, пока избыток ионов, перемещающихся под действием поля, не будет компенсироваться обратной ионной диффузией. Неравномерное распределение ионов, установившееся вышеописанным образом, создаёт обратное поле, т. е. является по существу поляризацией, которая и была названа выше *тепловой ионной поляризацией*.

Воспользуемся выражением (23) для вычисления электрического момента единицы объёма диэлектрика P , обусловленного указанной неравномерностью распределения ионов.

Напомним, что это выражение справедливо только в том случае, когда работа поля (или вообще внешней силы) на пути “свободного” пробега иона мала по сравнению с энергией теплового движения ($\Delta U \ll kT$).

Каждый избыточно переброшенный ион создаёт дипольный момент, равный $\Delta p = qd$. Поэтому электрический момент единицы объёма найдётся так:

$$P = \Delta n \cdot \Delta p = \frac{n_0qEd}{12kT} qd = \frac{n_0q^2Ed^2}{12kT} \quad (24)$$

Отсюда следует, что эквивалентная поляризуемость равна

$$a_T = \frac{P}{n_0E} = \frac{q^2d^2}{12kT} \quad (25)$$

С увеличением температуры P и a_T падают. Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение препятствует упорядоченному движению частиц. Следует отметить, что эквивалентная поляризуемость каждого иона, определяемая выражением (25), сильно отличается от поля-

ризуемости при квазиупругом смещении. Действительно, эта последняя была определена как коэффициент пропорциональности между напряжённостью поля и индуцированным электрическим моментом. В случае поляризации смещения поляризуемость определяется отношением квадрата заряда к коэффициенту упругости заряженной частицы. Здесь же дополнительный момент, образованный перемещением каждой частицы, постоянен и не зависит от поля. Поэтому поляризуемость каждого иона обратно пропорциональна напряжённости поля: $a = \frac{\Delta p}{E} = \frac{qd}{E}$, т.е. не является коэффициентом, не зависящим от напряжённости поля.

Электрический момент единицы объёма зависит от E только потому, что от него зависит число избыточно перебрасываемых ионов (в первом приближении прямо пропорционально).

Тепловая ориентационная поляризация

Рассмотрим теперь поляризацию ориентации полярных молекул, зависящую от теплового движения. В предыдущем параграфе мы рассмотрели ориентацию полярных молекул, связанных квазиупругими силами; такого рода ориентация практически не зависит от теплового движения.

Если полярные молекулы не связаны между собой или связь между ними невелика, то движение их под действием поля имеет характер более или менее свободного вращения. Электрическое поле вызывает некоторую ориентацию полярных молекул, которой препятствует тепловое движение. Возникает ориентационная поляризация, зависящая от теплового движения.

Вычисление электрического момента единицы объёма, обусловленного этой поляризацией, можно произвести весьма простым способом, пользуясь аналогией между тепловой ориентационной и тепловой ионной поляризациями.

Предположим, что полярные молекулы распределены вполне хаотично: вероятность направления их осей вдоль трёх взаимно перпендикулярных осей одинакова. В случае сильной упругой связи между молекулами каждая полярная молекула только колеблется вокруг некоторой оси. В отличие от этого, свободное вращение полярных молекул в вязкой среде можно трактовать в простейшем случае следующим образом. Каждую полярную молекулу, находящуюся в равновесном положении, можно считать расположенной вдоль одной из трёх пространственных координат осей. Ввиду слабой связи между молекулами каждая молекула может при своём тепловом движении оторваться от своих соседей и перейти в другое равновесное положение. Переход этот осуществляется поворотом на 180° , так как вращение молекулы, оторвавшейся от своих соседей, свободно. Указанный процесс не вносит никакого порядка в распределение молекул, поэтому можно считать, что вдоль каждой из пространственных осей в лю-

бой момент времени расположена $\frac{1}{3}$ всех молекул, и при отсутствии поля повороты, имеющие взаимно противоположное направление, равновероятны. Наложение электрического поля вносит асимметрию в хаотичное распределение полярных молекул по осям.

Далее процесс можно рассматривать как вполне аналогичный тепловой ионной поляризации.

Слабо связанный ион переходит из одного равновесного положения в другое, двигаясь поступательно. Слабо связанная полярная молекула переходит из одного равновесного положения в другое, двигаясь вращательно.

Наложение поля увеличивает число поворотов по направлению поля и уменьшает число обратных поворотов. В стационарном состоянии при действии поля большее число диполей оказывается повернутым в направлении поля, чем против поля. Ввиду этого диэлектрик приобретает некоторый электрический момент единицы объёма.

Если поле направлено вдоль оси x , то число молекул, участвующих в поляризации, равно $\frac{n_0}{3}$ (где n_0 – число полярных молекул в 1см^3 диэлектрика), так как симметрия распределения молекул по двум, другим осям y и z под действием поля не нарушится.

В положении 1 полярная молекула направлена обратно полю, в положении 2 она направлена по полю. Наложение поля увеличит потенциальную энергию полярной молекулы в положении 1 на m_0E и уменьшит потенциальную энергию в положении 2 тоже на m_0E .

Изменение потенциальной энергии диполя в равновесном положении, вызванное действием электрического поля, равно $\Delta U = \frac{2m_0E}{2} = m_0E$.

Как указывалось, в стационарном состоянии при действии электрического поля число диполей, повернутых в направлении поля, будет превышать число диполей, повернутых против поля.

Разность между этими числами диполей даёт некоторый электрический момент.

Избыточное число диполей нетрудно подсчитать с помощью формулы (23). Эта формула даёт число частиц, избыточно переброшенных в направлении поля:

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} = \frac{n_0 m_0 E}{6kT} \quad (26)$$

Легко видеть, что некомпенсированная составляющая электрического момента в этом случае будет определяться удвоенным числом избыточно переброшенных в направлении поля диполей, т.е. разностью между числом диполей, направленных по полю, и числом диполей, направленных против поля. Таким образом,

$$I = 2\Delta n m_0 = (n_2 - n_1) m_0 = \frac{n_0 m_0^2}{3kT} E \quad (27)$$

а средняя составляющая дипольного момента в направлении поля, отнесённая к каждой молекуле, равна

$$\bar{m} = \frac{I}{n_0} = \frac{m_0^2}{3kT} E \quad (28)$$

Отсюда эквивалентная поляризуемость

$$a_{mT} = \frac{\bar{m}}{E} = \frac{m_0^2}{3kT} \quad (29)$$

Итак, оба простейших типа поляризации, связанной с тепловым движением, в первом приближении могут быть рассчитаны совершенно аналогично.

В обоих случаях электрический момент единицы объёма уменьшается с увеличением температуры. Необходимо отметить, что величина потенциального барьера, разделяющего соседние равновесные положения частицы, не входит в выражение для электрического момента единицы объёма как в первом, так и во втором случае. Однако, несомненно, что работа отрыва полярной молекулы от её соседней или отрыва иона от его окружения должна оказывать влияние на ход процесса.

Ввиду того, что срыв частицы происходит за счёт энергии теплового движения, а не за счёт работы поля, которое недостаточно велико для этого, потенциальный барьер не оказывает влияния на поляризацию, если достигнуто стационарное состояние. Величина потенциального барьера определяет лишь время установления поляризации, так называемое время релаксации (ср. (21)). В ряде диэлектриков время установления тепловой поляризации может иметь относительно большое значение. Во всяком случае время установления поляризации, связанной с тепловым движением, несравненно больше, чем время установления всех видов поляризации смещения.

Это обстоятельство играет большую роль в явлении диэлектрических потерь, особенно в тех случаях, когда период приложенного переменного напряжения сравним со временем установления поляризации.

При постоянном напряжении практически имеет значение только стационарное состояние диэлектрика, так как процесс установления даже тепловой поляризации протекает практически очень быстро.

В приведённых расчётах мы допустили, что работа поля гораздо меньше энергии теплового движения $\frac{qEd}{2} \ll kT$ (для ионов) и $m_0E \ll kT$ (для полярных молекул). При больших напряжённостях поля электрический момент единицы объёма перестаёт быть прямо пропорциональным полю, а стремится к некоторому постоянному значению. В случае тепловой ионной поляризации при больших напряжённостях поля насыщение наступит тогда, когда работа поля при перемещении иона больше энергии теплового движения: $\Delta U = \frac{qEd}{2} \gg kT$.

В случае ориентационной поляризации насыщение наступит, когда $\Delta U = m_0 E \gg kT$.

Насыщение при ионной тепловой поляризации обозначает, что скорость обратной диффузии очень мала по сравнению со скоростью сноса ионов под действием поля. Поэтому стационарное состояние наступает тогда, когда практически все слабо связанные ионы пройдут путь d в направлении поля. Ясно, что тогда электрический момент единицы объёма станет максимальным и не зависящим от поля. Задавая значение d , легко определить порядок величины напряжённости поля, при котором диэлектрик будет находиться в состоянии, близком к насыщению. Величина d имеет молекулярные размеры. Для наименее плотной структуры диэлектрика d можно положить равным примерно 10^{-7} см.

Будем считать, что насыщение близко, если $\Delta U = kT$ или $\frac{qEd}{2} = kT$.

При температуре 300° К это условие будет выполнено, если

$$E_{\text{нас}} = \frac{2kT}{qd} = \frac{2 \cdot 4 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ CGSE} = 6 \cdot 10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}} \approx 10^6 \frac{\text{в}}{\text{см}}$$

Для диэлектриков с плотной структурой d порядка 10^{-8} см $E_{\text{нас}} \approx 10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$.

Как видно, электрическое насыщение, т.е. состояние, при котором диэлектрическая поляризация перестаёт увеличиваться с ростом внешнего поля, может наступить только при очень больших полях.

Величина дипольного момента полярных молекул разных веществ хорошо известна, поэтому легко оценить, при каких полях диэлектрик, содержащий полярные молекулы, будет близок к электрическому насыщению: $m_0 \approx 10^{-18}$ CGSE, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрга, если $T=300^\circ$ К. Тогда

$E_{\text{нас}} \approx \frac{kT}{m_0} = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-18}} = 4 \cdot 10^4 \text{ CGSE} \approx 10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$, т.е. станет равным kT только при напряжённости поля порядка $10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}}$. При напряжённости поля $10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}}$ можно во всяком случае считать, что условие $m_0 E \ll kT$ выполнено.

Однако уже при полях с напряжённостью $> 10^5 \frac{\text{в}}{\text{см}}$ $m_0 E$ становится сравнимым с kT , и прямая пропорциональность между \bar{m} и E нарушается.

При $\frac{m_0 E}{kT} > 1$ тепловое движение почти не препятствует ориентации

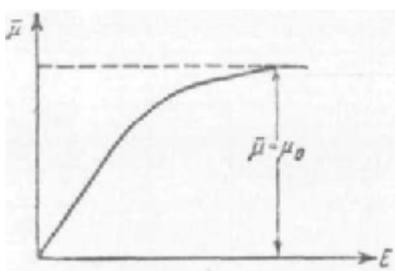


Рис. 6

диполей в направлении поля, и преобладающая часть полярных молекул ориентируется полем. Тогда средний дипольный момент \bar{m} становится равным m_0 и перестаёт зависеть от поля. Зависимость \bar{m} от E изображена на рис.6.

Точное решение задачи об электрическом насыщении диэлектрика, содержащего поляр-

ные молекулы, возможно только при строгом вычислении величины поляризуемости.

Приближённое вычисление, которое нами проделано по аналогии с тепловой ионной поляризацией, не позволяет количественно правильно решить эту задачу.

Приведём более строгий вывод величины поляризуемости ориентации полярных молекул, данный в своё время Дебаем. Пусть диполь составляет с направлением поля некоторый угол q . Тогда потенциальная энергия этого диполя в электрическом поле

$$U = -m_0 E \cos q$$

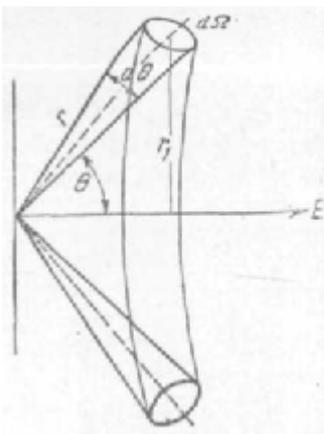


Рис. 7

Составляющая дипольного момента полярной молекулы в направлении поля будет равна $m_0 \cos q$. Задача вывода заключается в том, чтобы определить среднюю составляющую дипольного момента полярной молекулы в направлении поля. Выделим бесконечно малый объёмный угол $d\Omega$ (рис. 7), заключающийся между двумя коническими поверхностями, образующие которых составляют с полем углы q и $q + dq$.

Тогда число полярных молекул, заключающихся в этом объёмном угле $d\Omega$, будет прямо пропорционально вероятности расположения диполя под углом q к полю, т.е. вероятности того, что полярная молекула имеет энергию теплового движения, равную $-m_0 E \cos q$ и элементу объёмного угла

$$dN \sim e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega$$

$$dN = A_1 e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega \quad (30)$$

где A_1 – постоянный коэффициент.

Составляющая дипольного момента всех этих молекул в направлении поля равна

$$dm = m_0 \cos q \cdot dN = m_0 A_1 \cos q \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega \quad (31)$$

Для того чтобы подсчитать среднюю составляющую дипольного момента в направлении поля, нужно, очевидно, просуммировать составляющие моменты всех молекул по всему объёму и разделить на число всех молекул в данном объёме:

$$\bar{m} = \frac{\int_{\Omega} dm}{\int_{\Omega} N} = \frac{\int_{\Omega} m_0 A_1 \cos q \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega}{\int_{\Omega} A_1 \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} d\Omega} \quad (32)$$

Объёмный угол $d\Omega$ опирается на кольцо, вырезанное на сфере, двумя коническими поверхностями, его заключающими.

Площадь этого кольца равна длине его окружности, умноженной на ширину кольца, т.е. на rdq . Длина окружности кольца равна $2p \cdot r_1 = 2p \cdot r \sin q$. Площадь поверхности кольца оказывается равной $dS = 2p \cdot r \sin q \cdot rdq = 2pr^2 \sin q \cdot dq$. Значит $d\Omega = \frac{dS}{r^2} = 2p \sin q \cdot dq$.

Для того чтобы проинтегрировать по всему объёму, мы должны менять q в пределах от 0 до p . Следовательно,

$$\bar{m} = \frac{\int_0^p 2pm_0 e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} \cos q \sin q \cdot dq}{\int_0^p 2p \cdot e^{-\frac{m_0 E \cos q}{kT}} \sin q \cdot dq} \quad (33)$$

или, введя обозначения $\cos q = y$ и $\frac{m_0 E}{kT} = a$, после несложных преобразований получим:

$$\bar{m} = m_0 \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy} \quad (34)$$

Интеграл в числителе выражения (34) берётся по частям. Он равен

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy = \left(\frac{1}{a} e^{ay} y - \frac{1}{a^2} e^{ay} \right)_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) + \frac{1}{a^2} (e^{-a} - e^a)$$

Интеграл в знаменателе выражения (34) равен

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy = \left(\frac{1}{a} e^{ay} \right)_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a})$$

Подставляя значения этих интегралов в (34), получим:

$$\frac{\bar{m}}{m_0} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a} = L(a)$$

Функция $L(a)$, называемая функцией Ланжевена, при малых значениях $a = \frac{m_0 E}{kT}$ (т.е. при не очень сильных полях и при достаточно высоких температурах) может быть разложена в быстро сходящийся ряд. Тогда

$$\bar{m} = m_0 L(a) = m_0 \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \right) = \frac{m_0 a}{3} \left(1 - \frac{a^2}{15} + \dots \right) \quad (36)$$

Подставляя значение a , имеем:

$$\bar{m} = \frac{m_0^2 E}{3kT} \left(1 - \frac{m_0^2 E^2}{15k^2 T^2} + \dots \right) \quad (36a)$$

Если $\frac{m_0 E}{kT} < 1$, то $\frac{m_0^2 E^2}{15k^2 T^2}$ и все последующие члены ряда можно отбросить за малостью их по сравнению с единицей. Тогда

$$\bar{m} = \frac{m_0^2 E}{3kT} \quad (36б)$$

При малых полях средняя составляющая дипольного момента прямо пропорциональна напряжённости поля, причём выражение (36б) полностью совпадает с выражением (29), полученным более простым, но менее строгим способом. Поляризуемость полярных молекул поэтому по-прежнему равна $\frac{m_0^2}{3kT}$.

Выражение (36a) показывает, что в сильных полях, когда потенциальная энергия диполя во внешнем поле сравнима с энергией теплового движения ($m_0 E$ сравнимо с kT), средняя составляющая дипольного момента \bar{m} в направлении поля не пропорциональна полю. При увеличении поля \bar{m} растёт, доходя до известного предела. При очень больших полях, которые были оценены выше, величина \bar{m} делается не зависящей от поля. Выражение (36a) является более точным, чем выражение (36б), так как относится не только к малым, но и к большим полям, отражая явление насыщения. Однако сравнение с экспериментальными данными показало, что и равенство (36a) не даёт удовлетворительного согласия с опытными данными (см. ниже).

В заключение этого параграфа укажем, что поляризация, возникающая в диэлектрике под действием электрического поля, имеет обычно сложный характер, являясь совокупностью отдельных простейших видов поляризации.

Электрический момент единицы объёма реального диэлектрика подсчитывается как сумма дипольных моментов, обусловленных различными видами поляризации.

Согласно изложенному, простейшие виды поляризации можно объединить в два основных класса: поляризация смещения, почти не зависящая от температуры, и поляризация, обусловленная перемещением слабо связанных частиц, зависящая от температуры.

Поэтому общий электрический момент равен

$$P = n(a_0 + a_1)E \quad (37)$$

где n – число участвующих в поляризации частиц в 1 см^3
 E – напряжённость поля, действующего на молекулу;
 a_0 – поляризуемость смещения, не зависящая от температуры;
 a_1 – поляризуемость, зависящая от температуры.

В свою очередь, $a_0 = a_e + a_i + a_m$, где a_e – поляризуемость электронного смещения, a_i – поляризуемость ионного смещения и a_m – поляризуемость, обусловленная смещением упруго связанных диполей. Для диэлектриков, не содержащих сильно связанных полярных молекул, $a_m = 0$ и $a_0 = a_e + a_i$. Величина a_1 может быть либо эквивалентной поляризуемостью дипольной ориентации, либо эквивалентной поляризуемостью, характеризующей тепловую ионную поляризацию.

В общем случае число слабо связанных частиц, участвующих в поляризации n_1 зависящей от теплового движения, меньше, чем число частиц, подверженных поляризации смещения n_0 . Поэтому

$$P = (n_0 a_0 + n_1 a_1)E \quad (37a)$$

Перейдём теперь к весьма существенному вопросу о том, как связана диэлектрическая проницаемость диэлектрика с электрическим моментом единицы объёма P , а следовательно, и с молекулярными величинами – поляризуемостями.

Действующее поле в диэлектрике

Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов

В предыдущих параграфах были рассмотрены процессы, обуславливающие возникновение поляризации диэлектрика, находящегося в электрическом поле. Каждый отдельный вид поляризации был охарактеризован некоторой молекулярной константой, названной поляризуемостью. При этом величина поляризуемости была связана с другими молекулярными константами диэлектрика для простейших, видов поляризации.

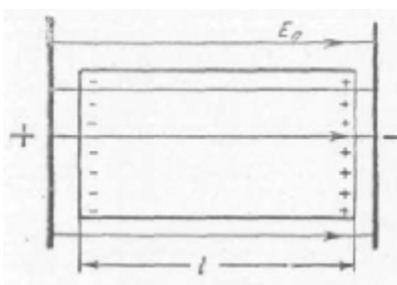


Рис.8

В этом параграфе необходимо решить задачу о том, как связать макроскопические параметры, характеризующие поляризованный диэлектрик с молекулярными константами (в частности, с поляризуемостью).

Согласно выше изложенному, каждая единица объёма диэлектрика под действием поля приобретает электрический момент P . Электрический момент всего диэлектрика можно найти, если диэлектрик однороден и

поле однородно, как произведение P на объём диэлектрика $V = lS$.

$$M = P \cdot lS \quad (38)$$

где l – длина диэлектрика в направлении поля, а S – площадь сечения.

Тот же электрический момент M можно получить, помножив поверхностный связанный заряд Q , который неизбежно имеет место при любой поляризации, на длину l диэлектрика в направлении поля (рис.8):

$$M = Ql$$

Следовательно,

$$P \cdot Sl = Ql; \quad P = \frac{Q}{S} = s \quad (39)$$

где s – плотность поверхностного заряда на поверхностях диэлектрика, перпендикулярных полю.

Таким образом, всякий поляризованный диэлектрик можно заменить неполяризованным диэлектриком, поверхности которого несут некоторый поверхностный заряд. Это означает, что поляризация диэлектрика эквивалентна образованию некоторого заряда на его поверхности.

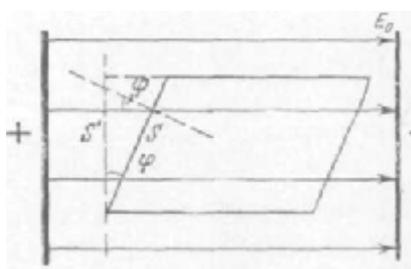


Рис.9

Если поверхность диэлектрика не перпендикулярна полю, то плотность заряда, возникновение которого эквивалентно поляризации, связана с электрическим моментом единицы объёма несколько сложнее (рис.9). Электрический момент диэлектрика M по-прежнему равен $M = P \cdot V = Q \cdot l$ (где V – объём диэлектрика).

Однако объём диэлектрика V равен длине его в направлении поля, умноженной на площадь проекции торцевой поверхности на плоскость, перпендикулярную полю $V = lS'$. Легко видеть, что $S' = S \cos j$, где j – угол между направлением нормали к торцевой поверхности диэлектрика и направлением поля. Таким образом,

$$P = \frac{Ql}{lS'} = \frac{Q}{S \cos j} = \frac{s}{\cos j}; \quad s = P \cos j \quad (40)$$

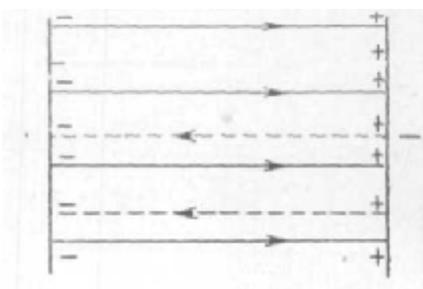


Рис.10

На поверхности диэлектрика, перпендикулярной полю, плотность заряда максимальна; на поверхности, параллельной полю, плотность заряда равна нулю. Пользуясь величиной плотности заряда на поверхности поляризованного диэлектрика, можно установить, как влияет поляризация диэлектрика на напряжённость электрического поля.

Пусть диэлектрик находится в электрическом поле, напряжённость которого в вакууме (т.е. при отсутствии диэлектрика) равна E_0 . Поляризация диэлектрика, как мы видели, эк-

вивалентна возникновению на его поверхностях, пронизываемых силовыми линиями, некоторого заряда плотностью s . Нетрудно видеть, что этот заряд создаёт в диэлектрике некоторое поле, обратное по направлению внешнему, напряжённость которого равна $4ps = 4pP$ (если поверхность диэлектрика перпендикулярна полю) (рис. 10).

Напряжённость среднего макроскопического поля в диэлектрике равна разности напряжённости поля при отсутствии диэлектрика E_0^* и напряжённости обратного поля поляризации

$$E_{cp} = E_0 - 4pP \quad (41)$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ по определению равна отношению $\frac{E_0}{E_{cp}} = \epsilon$. Вставляя $E_0 = \epsilon E_{cp}$ в (41) и выражая E_{cp} , получим:

$$E_{cp} = \frac{4pP}{\epsilon - 1} \quad (42)$$

Напряжённость среднего макроскопического поля легко связать с разностью потенциалов. В случае однородного поля $E_{cp} = \frac{U}{l}$, где U – разность потенциалов, приложенная к слою диэлектрика толщиной l .

Однако нельзя думать, что это же поле действует на каждую молекулу диэлектрика. Для каждой молекулы диэлектрик уже не является непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ .



Рис. 11

Каждая молекула отделена от остальных, причём остальные молекулы определённым образом группируются вокруг неё; каждая данная молекула находится, прежде всего, в поле действия окружающих молекул. Это поле изменяется при наложении внешнего поля, так как молекулы поляризуются, действуя в свою очередь на окружающие. В результате поле, действующее на молекулу (назовём его действующим полем), отличается от среднего макроскопического.

Оно складывается из двух полей: среднего макроскопического поля и поля, обусловленного действием поляризованных частиц диэлектрика на рассматриваемую частицу.

Имеется много попыток подсчитать напряжённость действующего поля. Впервые метод подсчёта действующего поля был указан Лоренцем. Правильность общего принципа, положенного в основу этого метода, несомненна.

Однако Лоренц дал окончательную формулу для напряжённости действующего поля только для частного случая. Метод подсчёта действующего поля по Лоренцу состоит в следующем. Действие всех молекул диэлектрика на данную молекулу при наличии внешнего поля разбивается

* E_0 часто обозначается буквой D и называется индукцией или смещением.

на две части. В диэлектрике мысленно вырезается сфера, в центре которой находится данная молекула (рис.11). Радиус сферы r должен быть значительно больше расстояния между молекулами. Тогда вне сферы можно считать диэлектрик непрерывной средой. С другой стороны, радиус сферы должен быть достаточно мал по сравнению с расстоянием между электродами. Обοим этим условиям легко удовлетворить, взяв радиус сферы равным нескольким десяткам или сотням атомных расстояний. Будем характеризовать действие молекул, находящихся вне сферы, на нашу молекулу некоторым полем с напряжённостью E_1 , дополнительным к макроскопическому.

Действие молекул, находящихся внутри сферы, на нашу молекулу будем характеризовать некоторым полем, также дополнительным к макроскопическому, с напряжённостью E_2 .

Тогда напряжённость действующего поля равна

$$E = E_{cp} + E_1 + E_2 \quad (43)$$

Для вычисления E_1 мы должны представить, что все молекулы, находящиеся внутри сферы, кроме данной, изъяты. Однако ввиду того, что пустая сферическая полость с радиусом r не существует на самом деле, искажения поля в диэлектрике она вызвать не может. Поэтому поле не только внутри, но и вне нашей сферы мы должны считать однородным. На поверхности диэлектрика, граничащего с рассматриваемой сферической

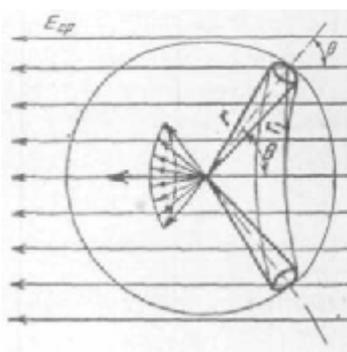


Рис. 12

выемкой, мы должны представить себе некоторый поверхностный заряд, так как диэлектрическая проницаемость внутри выемки и вне неодинакова (поскольку мы мысленно изъяли из выемки молекулы).

Плотность этого заряда s связана с электрическим моментом P единицы объёма диэлектрика и углом q между нормалью к поверхности сферы и направлением поля: $s = P \cos q$ (рис.12). Напряжённость поля E_1 найдётся как геометрическая сумма напряжённостей, созданных каждым элементарным зарядом поверхности сферы dq в центре сферы. Элементарный заряд $dq = s \cdot dS$; dS – элемент поверхности сферы. Этот элемент поверхности будем считать кольцевым.

Все точки этого кольца находятся на расстоянии радиуса сферы r от центра и соответствуют одному и тому же углу q . Радиус кольца $r_1 = r \sin q$. Ширина кольца равна rdq . Следовательно, площадь поверхности кольца $dS = 2\pi r_1 \cdot rdq = 2\pi r^2 \sin q \cdot dq$. Напряжённость поля, созданная в центре сферы каждым точечным зарядом, находящимся на поверхности сферы, направлена по диаметру, проходящему через данную точку поверхности кольца. Векторы напряжённостей поля, созданные всеми точками заряженной поверхности кольца, лежат на поверхности конуса с вершиной в центре сферы.

Разложим каждый из этих векторов на две составляющие – параллельную среднему макроскопическому полю E_{cp} и перпендикулярную. Все перпендикулярные составляющие в силу симметрии взаимно уничтожатся. Параллельные же составляющие будут направлены в сторону макроскопического поля E_{cp} (согласно знаку заряда на сфере (ср. рис. 11)).

Таким образом, поле, созданное рядом на сфере в центре её, будет направлено в ту же сторону, что и макроскопическое поле в диэлектрике, так как все остальные кольцевые участки сферы дают результат, вполне аналогичный полученному для одного участка.

Для того чтобы найти напряжённость поля dE_1 от одного кольцевого участка, необходимо сложить только параллельные макроскопическому полю составляющие напряжённости поля, созданного каждым точечным зарядом на поверхности кольца.

Эта напряжённость поля оказывается равной

$$dE_1 = \frac{dq}{r^2} \cdot \cos q$$

Но заряд на поверхности кольца

$$dq = s \cdot dS = s \cdot 2pr^2 \sin q \cdot dq = 2p Pr^2 \sin q \cos q \cdot dq \quad (44)$$

следовательно, $dE_1 = 2pP \sin q \cos^2 q \cdot dq$.

Полную величину напряжённости поля E_1 получим путём интегрирования (44) по q в пределах от 0 до p (а не до $2p$, так как элемент поверхности имеет вид кольца):

$$E_1 = \int_0^p 2pP \sin q \cos^2 q \cdot dq = -2pP \int_{+1}^{-1} \cos^2 q \cdot d(\cos q)$$

Результат интегрирования даёт одну часть внутреннего поля

$$E_1 = \frac{4}{3} pP \quad (45)$$

Следовательно, действующее поле равно

$$E = E_{cp} + \frac{4}{3} pP + E_2 \quad (46)$$

Вопрос о величине напряжённости поля E_2 , т.е. поля действия молекул, лежащих внутри сферы, в непосредственной близости к данной молекуле не может быть решён независимо от структуры данного вещества. При хаотическом распределении молекул (в газе или неполярной жидкости) можно допустить, что для каждой молекулы из находящихся внутри сферы Лоренца всегда можно найти другую, действие которой на нашу молекулу компенсирует действие первой и $E_2 = 0$.

Следует, впрочем, оговорить, что даже при хаотическом распределении молекул эта компенсация имеет место лишь в среднем, а не в каждый данный момент, для каждой данной молекулы (флуктуации при тепловом движении). Для неполярных молекул эти соображения о компенсации действия ближайших молекул подкрепляются точными вычислениями. Однако в случае полярных молекул, особенно тогда, когда плотность

их велика (в конденсированных фазах), компенсация действия ближайших молекул не имеет места. Каждая полярная молекула, ориентируясь под действием поля, сама ориентирует окружающие молекулы, создавая таким образом поле реакции. Поэтому для полярных жидкостей поле действия окружающих молекул E_2 не может быть равно нулю. В двухатомных кристаллах с кубической решёткой (атомной или ионной) E_2 тоже может быть приближённо положено равным нулю.

Таким образом, вычисления Лоренца дальше определения внутреннего поля в неполярных жидкостях и газах, в разряженных полярных газах и в кубических двухатомных кристаллах не идут. Для всех этих случаев $E_2 = 0$, и напряжённость действующего поля полностью определяется равенством

$$E = E_{cp} + \frac{4}{3}pP \quad (47)$$

Под действующим местным (локальным) полем понимают поле, действующее на данную молекулу, атом или ион. Внутренним полем удобно называть разность между действующим и средним макроскопическим полем. Поле $E_1 = \frac{4}{3}pP$ часто называют лоренцовым внутренним полем.

Вычисление внутреннего поля E_1 для вышеуказанных случаев можно произвести и иным, пожалуй, более естественным способом, чем способ, изложенный выше.

В обзорной статье Френкель и Губанов излагают метод расчёта (данный Луидблатом) поля, действующего на молекулу при условии, что эта последняя имеет сферическую симметрию (т.е. для неполярных молекул, расположенных хаотически).

Принцип указанного метода заключается в том, что из обратного поля, созданного поляризацией всего диэлектрика, равного $4pP$, вычитается поле данной молекулы. Эта разность равняется тому полю, которое в совокупности с внешним полем E_0 действует на данную молекулу, так как молекула не может действовать сама на себя.

Результат этих вычислений в точности совпадает с выражением (47).

В тех случаях, когда напряжённость поля, действующего на молекулу, выражается формулой (47), нетрудно найти связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью.

Электрический момент единицы объёма P , как мы видели, связан с поляризуемостью молекул a и напряжённостью поля E , действующего на молекулу соотношением:

$$P = naE \quad (48)$$

где n – число молекул в единице объёма.

Комбинируя (42), (47) и (48), получим:

$$E = \frac{4pna}{e-1} E + \frac{4pna}{3} E$$

или после преобразований

$$\frac{e-1}{e+2} = \frac{4p}{3} na = p \quad (49)$$

Уравнение (49) является одним из вариантов уравнения Клаузиуса – Мосотти. Величина p называется удельной поляризацией. Часто пользуются и другим вариантом этого уравнения. Если умножить обе части его на граммоллекулярный объём, равный отношению $\frac{M}{r}$, где M – молекулярный вес вещества, а r – его плотность, то получится следующее уравнение:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p \frac{Mn}{r} a$$

Но отношение $\frac{n}{r}$ есть $\frac{1}{m}$, где m – масса молекулы. Отношение $\frac{M}{m}$ есть число Авогадро $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$. Таким образом, имеем:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p N_a a = P_m$$

Величина P_m носит название молекулярной поляризации.

Следует отметить, что величина молекулярной поляризации связана с величиной так называемой молекулярной рефракции, так как $e = n^2$, где n – показатель преломления света ($m \approx 1$).

Поэтому молекулярная поляризация, обусловленная поляризацией чисто электронного смещения, может быть выражена так:

$$P_m = \frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{M}{r} \frac{n^2-1}{n^2+2} = P_R$$

Величина P_R носит название молекулярной рефракции.

Таким образом, для нахождения молекулярной поляризации электронного смещения можно пользоваться величиной показателя преломления видимого света, экстраполировав её к очень длинным электромагнитным волнам. Уравнение Клаузиуса – Мосотти может быть применимо только в тех случаях, когда действие окружающих молекул на данную молекулу близко к нулю (поле $E_2 = 0$).

Те вещества, к которым применимо уравнение Клаузиуса – Мосотти, в большинстве случаев обладают только поляризацией смещения. Поэтому величина поляризуемости, входящая в уравнение Клаузиуса – Мосотти, относится в большинстве случаев к поляризации смещения. Исключением из этого правила являются газы, содержащие полярные молекулы. Для них поле E_2 может быть положено равным нулю, а поляризуемость складывается из поляризуемости смещения и ориентации.

Для полярных газов и паров уравнение Клаузиуса – Мосотти примет следующий вид:

$$\frac{M}{r} \frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p N_a \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right) \quad (50)$$

где $\frac{m_0^2}{3kT}$ – поляризуемость ориентации, связанной с тепловым движением.

Уравнение (50) применяется также и к сильно разбавленным растворам полярной жидкости в неполярной для вычисления поляризации полярных молекул, так как при большой степени разведения раствора взаимодействие между полярными молекулами сравнительно слабо выражено.

Для диэлектриков, подчиняющихся формуле Клаузиуса–Мосотти, диэлектрическая проницаемость ϵ зависит только от плотности, но не зависит от температуры:

$$\frac{1}{t} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \text{const} \quad (51)$$

Следовательно, для таких диэлектриков свободная энергия (точнее, её электрическая часть) совпадает с внутренней. При ϵ , близких к единице, формула (51) переходит в

$$\frac{1}{t} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \text{const} \quad (52)$$

Формула Мосотти – Клаузиуса находится в удовлетворительном согласии с опытом для жидких и газообразных диэлектриков с неполярными молекулами, хотя в случае жидкостей и не выполняется условие точности молекул, использованное при выводе (50). Так, для газообразного сероуглерода CS_2 при температуре $0^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении измеренное значение ϵ равно 1,0029. Пользуясь им, по формуле (49) находим $4p \cdot nb = 0,0029$. Плотность жидкого сероуглерода в 381 раз больше плотности газообразного. Если верно предположение, что поляризуемость молекулы не меняется при переходе из газообразного состояния в жидкое, то для жидкого сероуглерода величина $4p \cdot nb$ должна быть больше также в 381 раз, т.е. должна составлять 1,11. Этому значению по формуле (49) соответствует $\epsilon = 2,76$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной $\epsilon = 2,64$.

Для диэлектриков с полярными молекулами (вода, спирты, эфиры и пр.) формула Клаузиуса – Мосотти не подтверждается опытом. Например, если бы для воды произвести такие же вычисления, какие были проведены для сероуглерода, то получилось бы $4p \cdot nb = 13,2$. Подставляя это значение в формулу (49), мы пришли бы к отрицательному значению ϵ . Между тем для воды опыт даёт $\epsilon = 81$.

Следует отметить, что уравнение (50), предложенное Дебаем, долгое время ошибочно применялось не только к полярным газам и к разведённым растворам, но и к полярным жидкостям, а также ко всем твёрдым диэлектрикам.

В настоящее время совершенно очевидно, что это уравнение нельзя применять для полярных жидкостей и для ряда твёрдых ди-

электриков. Для полярных жидкостей и для некоторых кристаллов разработаны более или менее точные методы подсчёта внутреннего поля.

Поляризация газов

Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью для газа

Вследствие больших расстояний между молекулами газа внутренние поля между ними настолько малы, что их можно не принимать во внимание.

Если поле, действующее на молекулу, совпадает со средним макроскопическим, т.е. $E = E_{cp}$, то связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью имеет очень простой вид.

В равенство (42), связывающее напряжённость среднего макроскопического поля с электрическим моментом единицы объёма

$$E_{cp} = \frac{4pP}{e-1}$$

вставим значение $P = naE_{cp}$.

Нетрудно видеть, что при этом получится следующая простая связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью:

$$e - 1 = 4pna \text{ или } e = 1 + 4pna \quad (51)$$

Уравнение (51) является частным случаем уравнения Клаузиуса–Мосотти для малых диэлектрических проницаемостей.

Действительно, если e мало отличается от единицы, то $e + 2 \approx 3$ и уравнение Клаузиуса–Мосотти принимает следующий вид: $\frac{e-1}{3} = \frac{4}{3}pna$ или $e - 1 = 4pna$.

Таким образом, отождествление внутреннего поля со средним макроскопическим правомочно только в том случае, когда диэлектрическая проницаемость среды очень мало отличается от единицы. Для газов это имеет место.

Малая плотность молекул в газе приводит к тому, что даже при большой поляризуемости молекул диэлектрическая проницаемость газа близка к единице.

Поляризация неполярного газа является поляризацией электронного смещения. Если газ содержит полярные молекулы, то к поляризации электронного смещения прибавляется поляризация ориентации.

Поляризация ионных смещений в газах отсутствует вследствие того, что ионы не закреплены. Внутримолекулярное ионное смещение не имеет сколько-нибудь существенного значения в смысле влияния на величину диэлектрической проницаемости.

Естественно, что для неполярных газов, где имеется лишь поляризация электронного смещения, диэлектрическая проницаемость очень близка к квадрату показателя преломления длинноволновой части спектра.

Учитывая, что поляризуемость электронного смещения атома или молекулы мы можем оценить как величину порядка 10^{-24} см^3 , получим, что удельная поляризация смещения в газе равна

$$p = \frac{4}{3} p n a = \frac{4}{3} p \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-24} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$$

(число молекул газа в 1 см^3 при нормальных условиях равно $2,7 \cdot 10^{19}$).

Диэлектрическая проницаемость газа может быть приблизительно оценена так: $\epsilon = 1 + 4 p n a = 1 + 3 p = 1,0004$

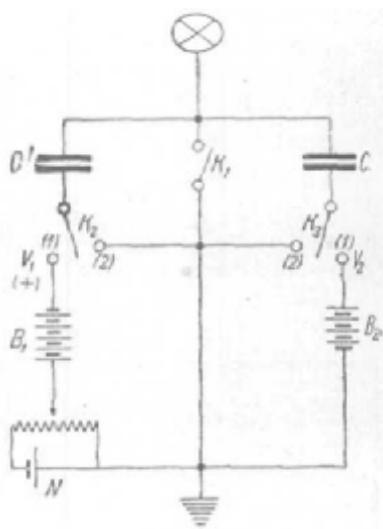


Рис.13

Принципиальная схема П. Н. Лебедева для измерения диэлектрической проницаемости паров.

1891г. В докторской диссертации «Об измерении диэлектрических постоянных паров и о теории диэлектриков Мосотти–Клаузиуса» Лебедев, используя оригинальную методику, исследовал большое количество главным образом полярных паров. Метод, применённый Лебедевым, был основан на сравнении ёмкостей конденсаторов одинаковых геометрических размеров с исследуемым паром и с воздухом.

Конденсаторы C и C' (рис.13) заряжались от батарей B_1 и B_2 когда ключи K_2 и K_3 были в положении 1, а ключ K_1 замкнут. Затем ключи K_2 и K_3 переводились в положение 2, и ключ K_1 размыкался. Нетрудно видеть, что в том случае, когда электрометр при таком переключении не даёт отклонения, имеет место равенство

$$C V_1 - C' V_2 = 0$$

т.е.

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{C'}{C} = \frac{V_1}{V_2},$$

Нетрудно убедиться в том, что для газов с неполярными молекулами ϵ , измеренная при низких частотах, хорошо совпадает с n^2 (n – показатель преломления). Значение диэлектрической проницаемости гелия, например, составляет 1,000074, а показатель преломления гелия в длинноволновой части спектра равен $n = 1,000035$, и, следовательно, $n^2 = 1,000070$. Как видно, ϵ и n^2 для гелия очень близки. Эти значения полностью согласуются с величиной электронной поляризуемости атома гелия ($a = 0,197 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$). В таблице 7 приведены значения ϵ и n^2 для некоторых неполярных газов.

Первое систематическое исследование диэлектрической проницаемости полярных паров было проведено выдающимся русским физиком П. Н. Лебедевым ещё в

где V_1 и V_2 – разности потенциалов батарей B_1 и B_2 приложенные к конденсаторам C и C' во время зарядки. Напряжение батареи B_1 регулировалось с помощью добавочного источника тока N и подбиралось таким, чтобы указанное выше условие было выполнено.

Тщательно оценив возможные ошибки наблюдений, Лебедев после многократных измерений получил результаты, приведённые в таблице 8.

Далее, Лебедев с помощью формулы Клаузиуса–Мосотти вычислил $e - 1$ для пара, зная диэлектрическую проницаемость соответствующей жидкости. Учитывая, что, согласно этой формуле, $\frac{e + 2}{e - 1}d = D = const$,

где d – плотность.

Лебедев получил, что

$$e = \frac{D + 2d}{D - d}$$

или в случае паров и газов (при $e \approx 1$, $e + 2 \approx 3$).

Величину D можно подсчитать, зная e и d для жидкости, а затем по величине D и плотности d для пара найти e пара. Результаты таких вычислений приведены в таблице 9.

Обсуждая результаты, Лебедев отмечает, что лучшего согласия нельзя ожидать, так как формула Клаузиуса–Мосотти приближённая. И действительно, только для неполярных паров (бензол, сероуглерод) вычисленные значения $e - 1$ хорошо совпадают с измеренными. Для полярных же паров имеются значительные расхождения. Это объясняется в полном соответствии с тем, что отмечал Лебедев 58 лет назад: неприменимостью формулы Клаузиуса–Мосотти к полярным жидкостям.

Если газ содержит полярные молекулы, то диэлектрическая проницаемость его превышает квадрат показателя преломления. Учитывая всё же, что даже в полярном газе можно пренебречь внутренними полями из-за больших расстояний между молекулами, мы можем пользоваться уравнением (51) и для полярного газа. Однако, вместо поляризуемости смещения, мы должны вставить сумму поляризуемости смещения и поляризуемости ориентации. Уравнение (51) для полярного газа примет тогда следующий вид:

$$e - 1 = 4pn \left(a_e + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (52)$$

Величина $4pna_e$ легко определяется через квадрат показателя преломления газа, так как преломление света обусловлено только быстро устанавливающейся поляризацией электронного смещения. В связи с этим мы можем найти величину $4pna_e$ как разность $n^2 - 1$, где n – показатель преломления газа. Следовательно,

$$e - 1 = n^2 - 1 + 4pn \frac{m^2}{3kT}$$

или

$$e = n^2 + 4pn \frac{m^2}{3kT} \quad (52a)$$

В качестве примера подсчитаем диэлектрическую проницаемость аммиака NH_3 . Показатель преломления света для аммиака равен $n = 1,000185$. Дипольный момент молекулы аммиака $m = 1,4 \cdot 10^{-18} CGSE$.

При температуре $27^\circ C$ диэлектрическая проницаемость аммиака оказывается равной

$$e = 1,00037 + \frac{2,00 \cdot 10^{-36} \cdot 12,56 \cdot 2,7 \cdot 10^{19}}{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 1,0076$$

В электро- и радиотехнике применяются конденсаторы переменной и постоянной ёмкости, для которых диэлектриком служит воздух; в высоковольтной технике применяются конденсаторы, заполненные сжатым газом (азотом). В ряде случаев необходимы воздушные конденсаторы точно определённой и стабильной ёмкости (например, прецизионные радиоконденсаторы, высоковольтные конденсаторы, применяемые в качестве эталонных при измерении диэлектрических потерь с помощью мостиковых схем, и т.п.).

Ввиду этого практически важно знать не столько величину диэлектрической проницаемости того или иного газа, сколько зависимость её от температуры и давления. Но это отдельный сложный вопрос и мы подробно его рассматривать не будем.

Скажем лишь следующее. Диэлектрическая проницаемость полярного газа зависит от температуры, потому что при изменении температуры изменяется, во-первых, число молекул в единице объёма n (при постоянном давлении) и, во-вторых, поляризуемость ориентации $\frac{m^2}{3kT}$. Будем называть температурным коэффициентом b_e диэлектрической проницаемости относительное изменение её при повышении температуры на один градус:

$$b_e = \frac{1}{e} \cdot \frac{de}{dT} \quad (53)$$

Для неполярного газа $b_e = -\frac{e-1}{T}$, а для полярного имеем $b_e \approx -\frac{e-1}{T} - \frac{e-n^2}{T}$. Таким образом, температурный коэффициент b_e для полярного газа больше, чем для неполярного.

Диэлектрическая проницаемость любого газа уменьшается с увеличением температуры (b_e имеет отрицательный знак), причём скорость этого уменьшения с ростом температуры убывает.

С помощью формул для температурных коэффициентов можно находить диэлектрическую проницаемость газа при различных температурах. Заметим, что изменение ёмкости конденсатора при изменении температу-

ры на 1°C , обусловленное изменением диэлектрической проницаемости воздуха, равно $\frac{\Delta C}{C} \approx -2 \cdot 10^{-6}$.

Но практически важно знать полное изменение ёмкости воздушного конденсатора при изменении температуры, которое определяется не только изменением диэлектрической проницаемости, но и изменением размеров электродов. Последнее зависит от термического расширения металла электродов и от термического расширения крепёжных и изоляционных деталей. Если используются прецизионные конденсаторы переменной ёмкости, то расширение изоляции и крепёжных деталей можно не учитывать. Для получения большей стабильности ёмкости следует выбирать по возможности тонкие электроды с малым коэффициентом линейного расширения. Стабильности конденсатора также зависит от соотношения между толщиной электродных пластин и расстоянием между электродами. Для воздушного конденсатора переменной ёмкости температурный коэффициент ёмкости можно оценить по формуле

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -\frac{\epsilon - 1}{T} + 2b_{\text{л}} \left(1 + \frac{l'}{l} \right)$$

Если произвести расчеты в каком-нибудь конкретном случае, то обнаружится, что температурная стабильность воздушного конденсатора в основном определяется не температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости воздуха, а, во-первых, коэффициентом линейного расширения металла электродов и, во-вторых, конструкцией конденсатора. Кроме того, при любой конструкции воздушного конденсатора ёмкость его растёт с увеличением температуры, несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость воздуха при этом уменьшается. Температурный коэффициент ёмкости воздушного конденсатора любой конструкции по порядку величины равен коэффициенту линейного расширения металла электродов.

Величина температурного коэффициента ёмкости конденсатора весьма важна в тех установках, где требуется высокая стабильность ёмкости. В частности, прецизионные воздушные радиоконденсаторы переменной ёмкости дают возможность отсчитать изменение ёмкости порядка $0,010 \text{ нкф}$. Изменение температуры на 20°C может дать существенное искажение градуировки конденсатора особенно при достаточно большой его ёмкости. Действительно, если конденсатор имеет ёмкость 100 нкф , то увеличение ёмкости при повышении температуры на 20°C составляет в лучшем случае $0,03 \text{ нкф}$ и в худшем случае $0,06 \text{ нкф}$.

Заканчивая рассмотрение вопроса о поляризации газов, исследуем зависимость диэлектрической проницаемости (или же ёмкости воздушного конденсатора) от влажности. Для этого изучим поляризацию смеси газов.

Молекулы любого газа взаимодействуют между собой очень слабо, поэтому сильного взаимодействия молекул одного газа с молекулами другого газа также не наблюдается.

Тогда общая величина удельной поляризации будет равна сумме удельных поляризаций каждого газа в отдельности. Следовательно,

$$e - 1 = 4p \sum_{i=1}^m n_i a^{(i)} \quad (54)$$

Здесь $a^{(i)} = a_e^{(i)} + \frac{m_i^2}{3kT}$ и n_i – число молекул данного газа в 1 см^3 .

Если ввести относительные граммолекулярные концентрации каждого газа в смеси f_1, f_2, \dots, f_m ($f_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i}$, где n_i – число молекул i -той

компоненты в смеси), то формула (54) представится в таком виде:

$$(e - 1) \frac{1}{r} \sum_{i=1}^m M_i f_i = 4p N_a \sum_{i=1}^m a^{(i)} f_i \quad (55)$$

где r – плотность смеси и M_i – молекулярный вес i -той компоненты, N_a – число Авогадро.

Формулы (54) и (55) имеют практическое применение. Рассмотрим такой пример. Допустим, что в воздушном конденсаторе при 20°C относительная влажность воздуха увеличилась с 60% до 100%. Требуется определить относительное изменение ёмкости воздушного конденсатора. При этом известно, что при 20°C давление насыщенных водяных паров равно 17,5 мм.рт.ст. Квадрат показателя преломления воздуха равен 1,00058, а паров воды – 1,00050. Дипольный момент молекулы воды равен $m = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$.

Для решения поставленной задачи можно воспользоваться формулой (54) или (55), так как мы имеем дело со смесью азота (преимущественно) и водяного пара. Введём следующие обозначения: a_1 – поляризуемость смещения неполярной молекулы азота, a_2 – поляризуемость смещения полярной молекулы воды, n – число молекул азота и водяного пара в 1 см^3 , m – концентрация молекул водяного пара. Следовательно, $n \cdot m$ – число молекул водяного пара в 1 см^3 , а $n \cdot (1 - m)$ – число молекул азота в 1 см^3 . Так как число молекул в 1 см^3 прямо пропорционально давлению, то легко получить при относительной влажности 100% следующее соотношение:

$$\frac{n \cdot m_{100}}{n \cdot (1 - m_{100})} = \frac{17,5}{760 - 17,5}$$

Для относительной влажности 60%, получается аналогично:

$$\frac{n \cdot m_{100}}{n \cdot (1 - m_{100})} = \frac{17,5 \cdot 0,6}{760 - 17,5 \cdot 0,6}$$

Из этих соотношений можно найти концентрацию молекул водяного пара при указанных значениях относительной влажности:

$$m_{100} = \frac{17,5}{760}, \quad m_{60} = \frac{10,5}{760}$$

Применяя формулы (51), (52) и (54), получим:

$$e_{100} - 1 = 4pn(1 - m_{100})a_1 + 4pnm_{100}a_2 + 4pnm_{100} \frac{m^2}{3kT}$$

$$e_{60} - 1 = 4pn(1 - m_{60})a_1 + 4pnm_{60}a_2 + 4pnm_{60} \frac{m^2}{3kT}$$

Теперь нетрудно найти изменение диэлектрической проницаемости воздуха при изменении его относительной влажности от 60% до 100%:

$$\Delta e = e_{100} - e_{60} = 4pn(m_{60} - m_{100})a_1 + 4pn(m_{100} - m_{60})a_2 + 4pn(m_{100} - m_{60}) \frac{m^2}{3kT}$$

Учитывая, что $4pna_1 = n_{\text{возд.}}^2 - 1 = 0,00058$, $4pna_2 = n_{\text{в.п.}}^2 - 1 = 0,00050$, $n = 2,7 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$ и $m = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$, получим:

$$\Delta e \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Считая геометрические размеры конденсатора неизменными, получим относительное изменение его ёмкости

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta e}{e} \approx \frac{\Delta e}{1} \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом, повышение влажности воздуха оказывает заметное влияние на диэлектрическую проницаемость воздуха. Если воздушный конденсатор имеет ёмкость 1000 пкф, то увеличение этой ёмкости при изменении относительной влажности воздуха от 60% до 100% равно $\Delta C = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 \text{ пкф} = 0,11 \text{ пкф}$. Это увеличение ёмкости по порядку величины равно цене деления прецизионного воздушного конденсатора переменной ёмкости. При точных измерениях следует учитывать возможность искажения градуировки конденсатора под влиянием изменения влажности.

Поляризация неполярных жидких диэлектриков

Различие в диэлектрической проницаемости между разными жидкостями гораздо больше, чем между отдельными газами. Большая плотность молекул ведёт к большим значениям диэлектрической проницаемости полярных жидкостей. Если неполярные и полярные газы разнятся по диэлектрической проницаемости весьма незначительно (например, $e_{\text{NH}_3} = 1,0076$, $e_{\text{N}_2} = 1,00058$), то диэлектрические проницаемости полярной и неполярной жидкостей могут отличаться в 5–10 раз.

Ввиду этого жидкие диэлектрики целесообразно разделить на два класса, резко различающихся по диэлектрической проницаемости: на неполярные и полярные жидкие диэлектрики.

К группе неполярных и слабополярных жидкостей относятся многие из применяемых в технике жидких изолирующих материалов – растительные масла, состоящие из углеводородов, бензол, толуол, ксилол и пр. (применяемые в качестве растворителей для изоляционных лаков), минеральные масла и т.п. Диэлектрическая проницаемость этих жидких диэлектриков невелика; она колеблется в пределах 2,0–2,5. Для всех непо-

лярных жидких диэлектриков преобладающим типом поляризации является электронное смещение. Поэтому связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью хорошо выражается уравнением Клаузиуса–Мосотти.

Степень полярности жидкости легко установить, сравнивая диэлектрическую проницаемость при электротехнических частотах с квадратом показателя преломления света. Если они близки, то поляризация в основном электронного типа и уравнение Клаузиуса–Мосотти правомочно.

Первое исследование диэлектрической поляризации неполярных жидкостей проведено более 70 лет тому назад русским учёным П. А. Зиловым. Он измерял диэлектрическую проницаемость различных электроизолирующих жидкостей двумя методами. Первый метод был основан на измерении ёмкости конденсатора с помощью баллистического отброса гальванометра. Зарядка и разрядка конденсатора производились с применением равномерно вращающегося переключателя. При постоянной скорости вращения переключателя конденсатор разряжался в каждую единицу времени равное число раз (до 30 раз). Время разрядки было значительно меньше периода колебания гальванометра. В этих условиях отклонение гальванометра при одинаковой разности потенциалов, до которой периодически заряжался конденсатор, служило мерой ёмкости конденсатора. Измеряя ёмкость образцового конденсатора до и после заливки жидкостью, П. А. Зилов определял диэлектрическую проницаемость жидкости.

Идея второго метода принадлежит самому автору. Был сконструирован и изготовлен оригинальный электрометр (по типу квадрантного электрометра). В стеклянном сосуде симметрично размещались четыре электрода (из оловянной фольги), причём каждый покрывал часть дна и часть внутренней поверхности стеклянного сосуда. В центре сосуда на тонкой серебряной проволоке висела платиновая стрелка, состоящая из стерженька и двух пластинок, каждая из которых имела форму части боковой поверхности цилиндра, одноосного с цилиндрическим стеклянным сосудом.

При наложении разности потенциалов между двумя парами электродов платиновая стрелка поворачивалась, закручивая нить; при этом измерялся угол закручивания нити методом зеркального отброса. Отношение угла закручивания при заполнении сосуда исследуемой жидкостью к углу закручивания в воздухе полагалось равным диэлектрической проницаемости жидкости.

Тщательно анализируя и по возможности устраняя погрешности измерения, П. А. Зилов получил первые данные о диэлектрической проницаемости ряда неполярных жидкостей и сравнил их с показателями преломления света.

Экспериментальные данные П. А. Зилова (1875 г.) сведены в таблицу 10.

Из этих данных видно, что для исследованных П. А. Зиловым жидкостей поляризация имеет электронный характер. Следует отметить, что

все последующие измерения диэлектрической проницаемости дают результаты, мало отличающиеся от результатов Зилова.

Другой русский физик И. И. Косоногов в 1901 г. опубликовал монографию “К вопросу о диэлектриках”, в которой наряду с подробным анализом современной ему теории электрических колебаний и способов измерения диэлектрической проницаемости, приводит результаты своих исследований диэлектрической поляризации неполярных жидкостей при сантиметровых волнах. В этом исследовании И. И. Косоногов обращает особое внимание на зависимость диэлектрической проницаемости от длины волны.

Косоногов пользуется методом двух параболических зеркал, расположенных на одной оси, одно над другим навстречу отверстиями. В фокусе одного из зеркал помещался электрический вибратор. На пути электромагнитной волны, отражающейся от первого (нижнего) зеркала, помещались два совершенно одинаковых стеклянных сосуда таким образом, чтобы через один сосуд проходила одна половина лучей, а через другой – другая половина. Лучи падали на второе (верхнее) параболическое зеркало и собирались в его фокусе, в котором помещался когерер Попова, являющийся индикатором. Оба сосуда заполнялись разным количеством исследуемой жидкости. При этом одна половина пучка лучей приобретала некоторую разность хода по отношению к другой вследствие различия в толщине слоя жидкости, стоящего на пути лучей. При сложении лучей в фокусе второго зеркала получалась интерференция. Изменяя толщину слоя жидкости в одном из сосудов, можно было подобрать такую разность хода, при которой когерер отмечал бы минимум интерференции.

Далее из условия минимума интерференции Косоногов определял длину волны в жидкости, зная толщины слоев жидкости в обоих сосудах, путь лучей в воздухе и длину волны вибратора в воздухе.

Экспериментальные данные И. И. Косоногова (1901) сведены в таблицу 11.

Данные Косоногова, полученные уже около 50 лет назад, мало отклоняются от современных. Несмотря на малое изменение n с длиной волны в области сантиметровых волн, всё же она весьма близка к квадрату показателя преломления видимого света для неполярных жидкостей. Для касторового масла Косоногов обнаружил аномальную дисперсию в области сантиметровых волн, связанную, по-видимому, с наличием в касторовом масле полярных групп.

В таблице 12 приведены значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления для некоторых других жидких диэлектриков.

Пользуясь уравнением Клаузиуса–Мосопи, можно найти поляризуемость электронного смещения неполярной молекулы. Вычислим поляризуемость молекулы бензола. Плотность бензола при комнатной температуре составляет $0,88 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а молекулярный вес бензола равен 78. Согласно уравнению Клаузиуса–Мосотти молекулярная поляризация равна

$$P = \frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p N_a a_e,$$

$$\text{или } a_e = \frac{3P}{4pN_a}, \text{ где } N_a = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

$$\text{Нетрудно видеть, что } P = \frac{2,27-1}{2,27+1} \cdot \frac{78}{0,88} = 26 \text{ см}^3 \text{ и что } a_e = 1,02 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Как видно, поляризуемость смещения неполярной молекулы имеет тот же порядок величины, что и поляризуемость смещения атома, а именно: порядок куба линейного размера молекулы. Диэлектрическая проницаемость неполярной жидкости, превышает диэлектрическую проницаемость неполярного пара (того же вещества) только вследствие различия плотностей жидкости и пара. Молекулярная поляризация неполярного вещества в жидком и парообразном состоянии одинакова. Как уже говорилось выше, зная ϵ неполярного вещества в газообразном состоянии, можно вычислить его диэлектрическую проницаемость в жидком. При этом достаточно точной является формула Клаузиуса–Мосотти.

Совершенно неполярных молекул нет. Можно говорить только о более или менее слабо-полярных молекулах. Различие в плотности жидкости не сказывается существенно на величине её диэлектрической проницаемости в том случае, когда собственный дипольный момент молекулы мал $m \leq 0,1 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Например, это имеет место для бензола $m = (0,06 - 0,08) \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ и для CCl_4 , у которого $m < 0,01 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Четырёххлористый углерод CCl_4 можно считать наименее полярным среди многих жидких диэлектриков. Если дипольный момент молекулы $m \sim 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ (для толуола, например), то поляризация смещения является всё же преобладающей и жидкость относится к слабо-полярной.

При $m \approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ жидкость является полярной, и поляризация имеет в основном ориентационный характер.

Для тех веществ, которые мы условились считать неполярными или слабо-полярными, изменение диэлектрической проницаемости при изменении температуры, давления, а также при изменении фазового состояния вещества, обуславливается почти исключительно изменением плотности. Ввиду практической несжимаемости жидкости изменение давления почти не сказывается на диэлектрической проницаемости жидкости, так как число молекул в 1 см^3 остаётся неизменным. А температурная зависимость ϵ неполярной жидкости связана с коэффициентом объёмного расширения жидкости. Зависимость ϵ от температуры можно охарактеризовать величиной $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$. Для газов мы принимали $\epsilon - 1 = 4\pi n a_e$, так как ϵ очень близко к единице. В случае неполярных газов также считалось, что величина $\epsilon - 1$ обратно пропорциональна T (при постоянном давлении). В случае неполярных жидкостей мы должны использовать уравнение Клаузиуса–Мосотти, поскольку ϵ заметно больше единицы. Дифференцируя это уравнение по температуре, получаем:

$$\frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p n a_e \Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{e-1}{e+2} \right) = \frac{4}{3} p a_e \frac{dn}{dT}$$

$$\frac{3}{(e+2)^2} \frac{de}{dT} = \frac{4}{3} p n a_e \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$$

Отсюда находим $\frac{1}{e} \frac{de}{dT}$:

$$\frac{1}{e} \frac{de}{dT} = \frac{(e-1)(e+2)}{3e} \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$$

Так как величина $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$ равна коэффициенту объёмного расширения

b_v , с обратным знаком, то

$$\frac{1}{e} \frac{de}{dT} = - \frac{(e-1)(e+2)}{3e} \cdot b_v \quad (56)$$

Таким образом, для всех неполярных жидкостей с ростом температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается. Кроме того, видно, что неполярные жидкости с малым коэффициентом объёмного расширения обладают наиболее устойчивой к изменениям температуры диэлектрической проницаемостью.

Диэлектрическая проницаемость смеси неполярных жидкостей вычисляется аналогично случаю неполярных газов с тем лишь отличием, что $\frac{e-1}{e+2} = \frac{4}{3} p n a_e$ вместо $e-1 = 4 p n a_e$. Электрический момент единицы объёма смеси неполярных жидкостей равен сумме электрических моментов каждой компоненты, а уравнение Клаузиуса–Мосотти применимо ко всей совокупности компонент. Если f_1, f_2, \dots, f_m – молекулярные концентрации компонент смеси, M_1, M_2, \dots, M_m – их молекулярные веса, а r – плотность смеси, то e определится из уравнения:

$$\frac{e-1}{e+2} \cdot \frac{1}{r} \sum_{i=1}^{i=m} M_i f_i = \sum_{i=1}^{i=m} f_i P_i, \quad (57)$$

где P_i – молекулярная поляризация i -той компоненты ($P_i = \frac{4}{3} p N a^{(i)}$).

Неполярные и слабо-полярные жидкие диэлектрики применяются в технике, прежде всего, как растворители для изоляционных лаков (бензол, толуол, ксилол). В качестве изоляционных материалов широкое применение имеют изолирующие масла (трансформаторное, минеральное, льняное, тунговое). Масла можно рассматривать только как относительно неполярные жидкости, так как они содержат иногда такие молекулярные группы, которые обладают некоторым дипольным моментом. В связи с этим при высоких частотах масла иногда проявляют себя как полярные жидкости. Но, несмотря на это, их диэлектрическая проницаемость невелика (2–2,5). Ввиду малой e и значительного температурного коэффициента e масла так же, как и другие неполярные жидкости, не могут применяться как диэлектрики для конденсаторов.

Электронная поляризация твёрдых диэлектриков

Отвлекаясь от вопроса о поляризации полярных жидкостей, рассмотрим, какие процессы происходят при поляризации твёрдых диэлектриков. Поляризация твёрдых диэлектриков в основном складывается из поляризации электронного смещения и поляризации ионного смещения. Конечно, если диэлектрик содержит упруго связанные полярные молекулы, то имеет место и ориентационная поляризация. Также диэлектрик может содержать слабо связанные ионы или слабо связанные полярные молекулы. Такие твёрдые диэлектрики под действием электрического поля подвержены тепловой ионной или тепловой ориентационной поляризации.

Обратимся сначала к вопросу о поляризации тех твёрдых диэлектриков, для которых эта последняя имеет простейший характер – характер электронного смещения.

Поляризация твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов, полярных молекул и полярных радикалов

К этой группе могут быть отнесены кристаллы, решётка которых построена из неполярных молекул (нафталин, парафин), а также твёрдо-аморфные диэлектрики, не содержащие полярных молекул (полистирол, полиэтилен и др.).

Для твёрдых диэлектриков описываемой группы характерна в основном электронная поляризация. Ионная поляризация отсутствует из-за отсутствия ионов, а ориентационная – из-за отсутствия полярных молекул. Диэлектрическая проницаемость для чисто электронной поляризации равна, как известно, квадрату показателя преломления света.

Одно из первых систематических измерений диэлектрической проницаемости твёрдых диэлектриков, не содержащих ионов полярных молекул и полярных радикалов, а также других диэлектриков, было произведено профессором Московского университета Н. Шиллером. Данные этих измерений опубликованы в книге об электрических колебаниях, изданной в 1874 г. Шиллер применил разработанный им метод определения диэлектрической проницаемости по периоду электрических колебаний, возникающих при разряде воздушного конденсатора и конденсатора с исследуемым диэлектриком. Данные Н. Шиллера (табл.13) довольно близки к современным.

Данные Шиллера показывают в соответствии с действительным положением дела, что эти диэлектрики имеют повышенную диэлектрическую проницаемость в сравнении с диэлектриками рассматриваемой группы.

Диэлектрическая проницаемость серы и эбонита при очень коротких волнах ($l \approx 0,6 \text{ см}$) была впервые измерена П. Н. Лебедевым с помощью метода “электропреломляющей призмы”. Лебедев определил, что для эбо-

нита $\sqrt{e} = 1,6$ ($e = 2,56$) и для ромбической серы $\sqrt{e} = 2$ ($e = 4$) (параллельно малой оптической оси) и $\sqrt{e} = 2,25$ ($e = 5,06$) (параллельно большой оптической оси).

Следует отметить, что после этих измерений, произведённых с применением оригинальной методики, П. Н. Лебедев впервые изготовил “электрониколь” из серы с прослойкой эбонита и исследовал поляризацию ультракоротких электромагнитных волн.

Диэлектрическая проницаемость твёрдых диэлектриков рассматриваемой группы невелика и обычно лежит в пределах 2,0–2,5. Исключение составляет сера, которая имеет больший показатель преломления.

Заметим, что для тех диэлектриков, поляризация которых имеет характер электронного смещения и показатель преломления которых невелик, вполне применима формула Клаузиуса–Мосотти.

Подсчитаем поляризуемость молекулы нафталина, пользуясь этой формулой. Молекулярный вес нафталина $M = 128,06$, плотность нафталина

$$r = 1,145 \frac{g}{cm^3}, e = 2,5.$$

$$\text{Поэтому } a_e = \frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r} \frac{3}{4\pi N} = 1,9 \cdot 10^{-23} cm^3$$

Как видно, и для твёрдых диэлектриков рассматриваемой группы поляризуемость молекулы по порядку величины равна кубу молекулярного радиуса.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости этих твердых диэлектриков должна быть незначительной, так как в случае поляризации смещения e зависит от температуры только потому, что изменяется число молекул в $1 cm^3$. Коэффициент теплового расширения твёрдых тел мал, и поэтому зависимость e от температуры их для данной группы мала. Для вычисления температурного коэффициента e этих диэлектриков можно воспользоваться формулой, выведенной из уравнения Клаузиуса–Мосотти для неполярных жидкостей

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} = -\frac{(e-1)(e+2)}{3e} b_v$$

Коэффициент объёмного расширения твёрдых тел приблизительно равен утроенному коэффициенту линейного расширения. Тогда

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} = -\frac{(e-1)(e+2)}{e} b_l$$

Для неполярных твёрдых диэлектриков e – порядка 2–2,5. Следовательно,

$$b_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} \cong -2b_l$$

Таким образом, зная коэффициент линейного расширения твёрдых диэлектриков, не содержащих полярных молекул и ионов, легко оценить температурный коэффициент их диэлектрической проницаемости. Как видно, он имеет отрицательный знак, т.е. диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением температуры. Поэтому диэлектрики данной

группы могут быть использованы для изготовления конденсаторов, ёмкость которых уменьшается с увеличением температуры. Эти диэлектрики могут быть также применены в комбинации с другими диэлектриками, имеющими положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, для изготовления конденсатора с большой стабильностью ёмкости, т.е. практически – с нулевым температурным коэффициентом ёмкости.

При вычислении температурного коэффициента ёмкости необходимо учитывать не только изменение ϵ , но и изменение геометрических размеров конденсатора. Учёт последнего факта приводит к уменьшению температурного коэффициента в два раза.

Предположим, что конденсатор получен путём нанесения металлических слоев на верхнюю и нижнюю поверхности плоской пластинки твёрдого диэлектрика рассматриваемой группы. Тогда можно считать, что коэффициент линейного расширения электродов и диэлектрика одинаков. При вычислении ёмкости пренебрежём краевым эффектом. В этом случае ёмкость плоского конденсатора равна, как известно,

$$C = \frac{\epsilon S}{4\pi l}$$

Вычислим температурный коэффициент ёмкости такого конденсатора путём дифференцирования выражения для ёмкости по температуре:

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dT} - \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$$

С другой стороны

$$\frac{1}{S} \frac{dS}{dT} = 2b_{\text{л}}$$

где $b_{\text{л}}$ – коэффициент линейного расширения электродов, равный коэффициенту расширения диэлектрика, если электроды получены путём металлизации поверхности диэлектрика. Очевидно, что $\frac{1}{l} \frac{dl}{dT} = b_{\text{л}}$

Легко видеть, что

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = b_{\epsilon} + 2b_{\text{л}} - b_{\text{л}} = b_{\epsilon} + b_{\text{л}} \quad (58)$$

Если $\epsilon = 2$, то $b_{\epsilon} = -2b_{\text{л}}$ и $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -b_{\text{л}}$.

Таким образом, легко найти температурный коэффициент ёмкости конденсатора с твёрдым диэлектриком данной группы. Укажем кстати, что при изготовлении конденсаторов с точно заданным температурным коэффициентом ёмкости удобнее всего пользоваться электродами, полученными металлизацией поверхности диэлектрика. В этом случае исключается переменный воздушный зазор между электродами и диэлектриком и не происходит смещения диэлектрика относительно электродов, которое может иметь место из-за неравенства коэффициентов теплового расширения.

В качестве примера найдём численное значение температурного коэффициента ёмкости полистирольного конденсатора, электроды которого

имеют вид тонких металлических слоев, нанесённых на поверхности пластинки полистирола. Коэффициент линейного расширения полистирола равен $b_{\pi} \approx 10^{-4}$, диэлектрическая проницаемость полистирола $e \approx 2,5$. Следовательно,

$$b_e = -\frac{(e-1)(e+2)}{3e} b_{\pi} = -2,7 b_{\pi} = -2,7 \cdot 10^{-4}$$

Температурный коэффициент ёмкости рассматриваемого конденсатора вычислим по формуле (58):

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = -2,7 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} = -1,7 \cdot 10^{-4} \frac{1}{^{\circ}C}$$

Как видно, значение $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$ очень невелико. Если сравнить температурные коэффициенты ёмкости воздушных, жидкостных и твёрдых конденсаторов между собой, то окажется, что наибольшей температурной стабильностью обладает воздушный конденсатор, а наименьшей – конденсатор с жидким диэлектриком.

Краткие сведения о твёрдых кристаллических телах

Прежде чем изучать электрические свойства твёрдых кристаллических тел, необходимо получить некоторые сведения об их строении и особенностях взаимодействия частиц, слагающих тела.

Кристаллическое твёрдое тело характеризуется правильным упорядоченным взаимным расположением частиц, которые образуют некоторую пространственную решётку. В связи с этим и само твёрдое вещество приобретает некоторую определённую форму той или иной степени симметрии – образует кристалл. Классификация кристаллов может быть проведена как по характеру тех сил, которые скрепляют частицы в кристалле, так и по степени симметрии кристаллов.

Наиболее симметричной является кубическая система, в которой элементом структуры кристалла является куб. Частицы могут быть расположены как по вершинам куба, так и в центрах граней или в центре самого куба. В случае кубических решёток имеется три направления, именно: направления трёх рёбер, сходящихся в одном угле, вдоль которых свойства кристалла заведомо одинаковы. К кубической системе относятся кристаллы многих солей, в частности, щёлочно-галогидных соединений многих металлов и т.д.

Меньшей степенью симметрии будет обладать кристаллическая решётка, элементом структуры которой является прямоугольная неравносторонняя призма (тетрагональная система), шестигранная призма (гексагональная система), ромбоэдр (ромбоэдрическая система), параллелепипед (триклинная система) и т.д. Характерным для кристаллических решёток меньшей степени симметрии является то, что для них число направлений, вдоль которых расположение атомов одинаково, будет меньшим, чем для кубических кристаллов.

По характеру сил, скрепляющих частицы, целесообразно разбить кристаллы на следующие три основные группы:

1. Кристаллы с ионной связью, в которых элементами структуры являются разноимённые ионы, а силы, скрепляющие частицы, могут быть сведены в основном к силам электростатическим, как в гетерополярных молекулах. К данной группе кристаллов относится огромное большинство неорганических твёрдых диэлектриков, в частности, щёлочно-галогидные соединения, широко распространённые в природе кристаллы силикатов и алюмосиликатов и т.д. Вследствие того, что силы взаимодействия при ионных связях достигают больших значений, ионы в данных решётках весьма плотно упакованы и свободное пространство, которое остаётся между ионами, обычно заметно меньше, чем размеры самих ионов.

2. Кристаллы с атомной связью, в которых элементом структуры являются атомы, связываемые атомными силами, как в гомополярных молекулах. К этой группе кристаллов относится большинство металлов. Из диэлектриков кристаллическую решётку с атомной связью образует алмаз. В кристаллических решётках с атомной связью атомы обычно также плотно упакованы.

3. Кристаллы с молекулярной связью, в которых элементами структуры являются молекулы, связанные межмолекулярными вандер-ваальсовыми силами взаимодействия. Такого рода молекулярные решётки образуют большинство кристаллизующихся органических соединений, например, парафин, нафталин и т.д. Вследствие малой величины межмолекулярных сил такого рода межмолекулярные решётки обладают значительно меньшей прочностью, чем решётки первых двух типов, и соответствующие кристаллы плавятся при относительно низких температурах. По этой же причине те частицы, из которых построена решётка, значительно менее плотно упакованы, чем в ионных или атомных решётках.

Указанные группы кристаллов не могут считаться резко разграниченными, хотя бы уже по той причине, что ионные и атомные связи являются по существу крайними предельными случаями одной и той же связи более общего вида. Кроме того, в некоторых кристаллах могут одновременно существовать связи нескольких видов. Так, например, в графите связи между атомами углерода в одной плоскости являются атомными, в перпендикулярном же к этой плоскости направлении – молекулярными. Именно наличием этих слабых молекулярных связей и объясняется тот факт, что отдельные крупинки графита так хорошо скользят друг относительно друга и сам графит настолько уступает по твёрдости алмазу, состоящему из того же углерода.

Наибольший интерес для нас представляют кристаллы с ионной связью, так как большинство кристаллических диэлектриков в большей или меньшей степени относится к этой группе. В ионной решётке взаимное расположение атомов и связь между атомами определяется наличием двух

сил – силы притяжения между разноимённо заряженными ионами и силы отталкивания электронных оболочек. Каждый данный ион взаимодействует не с одним ионом, как в гетерополярной молекуле, а со всеми ионами, его окружающими.

Покажем, как может быть произведён расчёт сил взаимодействия для простейшего случая кубической решётки, построенной из одновалентных ионов, например, решётки $NaCl$, элементами структуры которой являются одновалентный положительный ион натрия и одновалентный отрицательный ион хлора. Энергия закрепления данного иона, например, иона Na^+ , может быть определена как сумма двух частей: во-первых, взаимной потенциальной энергии U_1 этого иона и всех его окружающих в предположении, что каждый ион может рассматриваться как точечный заряд, расположенный в соответствующем узле решётки; во-вторых, взаимной потенциальной энергией U_2 , обусловливаемой взаимодействием электронных оболочек данного иона и его ближайших соседей. Найдём в отдельности каждую из этих двух слагаемых.

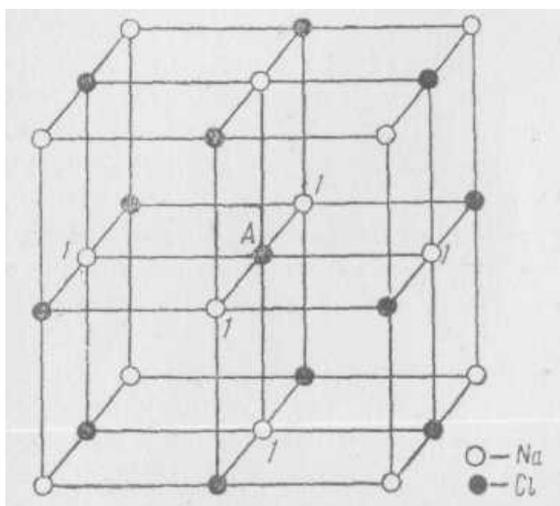


Рис.14 Кристаллическая решётка $NaCl$.

Ближайшими соседями данного иона, например иона А (рис.13), в кубической решетке являются шесть ионов противоположного знака, расположенные от него на расстоянии r , равном длине ребра элементарного куба; эти ионы обозначены на рис.14 цифрой 1. Взаимная потенциальная энергия иона А и его ближайших шести соседей будет равна

$$U_1^I = -\frac{6q^2}{r},$$

где q – заряд ионов, равный в рассматриваемом нами случае

одному элементарному заряду. Следующими, более удалёнными соседями иона А явятся 12 ионов того же знака, расположенные на расстоянии, равном длине диагонали грани, т.е. $\sqrt{2}r$. Соответствующая слагающая взаимной потенциальной энергии будет равна

$$U_1^{II} = \frac{12q^2}{\sqrt{2}r} = \frac{6\sqrt{2}q^2}{r}.$$

Следующими соседями являются 8 ионов противоположного знака, отстоящие от иона А на расстояние, равное длине диагонали элементарного куба, т.е. $\sqrt{3}r$. Соответствующая слагающая потенциальной энергии может быть положена равной $U_1^{III} = -\frac{8q^2}{\sqrt{3}r}$. Выделяя дальнейшие слои ионов, равноудалённых от иона А, мы можем, очевидно, найти и соответст-

вующие дальнейшие слагающие потенциальной энергии. Полная потенциальная энергия взаимодействия ионов определяется как сумма всех этих слагающих. Поскольку все эти слагающие будут содержать в виде множителя член $\frac{q^2}{r}$ и отличаться друг от друга лишь численным коэффициентом и знаком, суммирование должно привести к формуле вида

$$U_1 = -a_M \frac{q^2}{r}$$

где a_M – некоторый численный коэффициент. Этот коэффициент (так называемый коэффициент Маделунга) для кубической решётки типа $NaCl$ равен 1,74. Таким образом, для выбранного нами случая первая слагающая взаимной потенциальной энергии иона со всеми его окружающими ионами может быть положена равной

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r} \quad (59)$$

Для выражения потенциальной энергии, связанной со взаимодействием электронных оболочек, пользуются степенной или экспоненциальной функцией спада. При этом в первом приближении достаточно учитывать лишь взаимодействие оболочки данного иона с ближайшими шестью соседними ионами, так как для более удалённых ионов сила взаимодействия между оболочками, быстро убывающая с расстоянием, очевидно, может быть положена равной 0. Таким образом, эта слагающая потенциальной энергии может быть положена равной

$$U_2 = \frac{6b}{r^n} \quad (60)$$

где b – константа, характеризующая взаимодействие электронных оболочек изолированной пары ионов, а знак + указывает на то, что соответствующие силы взаимодействия являются силами отталкивания; n обычно значительно больше единицы. Складывая (59) и (60), мы получаем полную взаимную потенциальную энергию U иона и окружающей решётки без учёта энергии слабых сил (например, вандер-ваальсовых):

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r} + \frac{6b}{r^n} \quad (61)$$

Эта энергия является функцией расстояния между ионами.

В равновесном состоянии при отсутствии внешних сил потенциальная энергия иона должна быть минимальной, т.е. должно выполняться условие $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$. Воспользуемся этим условием для того, чтобы определить константу b .

Дифференцируя (61) по r и приравнявая производную нулю, получаем:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{a_M q^2}{r_0^2} - \frac{6nb}{r_0^{n+1}} = 0$$

и

$$b = \frac{a_M r_o^{n-1} q^2}{6n}$$

Подставляем полученное выражение для b в (61) и получаем следующее выражение для потенциальной энергии:

$$U = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o} \quad (62)$$

где r_o – равновесное расстояние между ионами, т.е. параметр решётки.

Энергия кристалла в целом может быть получена, если помножить (62) на половину общего числа ионов, заключающихся в кристалле. Половинное значение приходится брать потому, что выражение (62) определяет взаимную потенциальную энергию данного иона с окружающими; если просуммировать выражение (62) для всех ионов, то энергия каждого иона будет учтена дважды: как исходного иона и как того иона, с которым связан данный исходный ион. Полученное выражение окажется поэтому равным удвоенному значению энергии. Энергия единицы объёма кристалла должна быть поэтому положена равной

$$U_o = -0,87 \frac{n-1}{n} N \frac{q^2}{r_o} \quad (63)$$

где N – число ионов в единице объёма. Работа, численно равная этой энергии, должна быть затрачена для того, чтобы разнести все те ионы, из которых построен кристалл, на бесконечные расстояния друг от друга. Очевидно, что на каждую пару разноимённых ионов, содержащихся в кристалле, приходится энергия $U_o \frac{2}{N}$, т. е. $U_o = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o}$. Таким образом, выражение (62) можно трактовать как энергию пары ионов, “молекулы”, в кристалле.

Число ионов, содержащихся в единице объёма кристалла, можно положить равным числу элементарных кубов, содержащихся в этом объёме, которое, в свою очередь, равно $\frac{1}{r_o^3}$. Заменяя в формуле (63) N на $\frac{1}{r_o^3}$, мы получаем для энергии следующее выражение:

$$U_o = -0,87 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_o^4} \quad (64)$$

Коэффициент n может быть определён, исходя из анализа механических свойств кристаллов. На самом деле, если подвергнуть кристалл механической деформации, например, всестороннему сжатию, то появятся силы, противодействующие сжатию и стремящиеся вернуть кристалл после удаления внешней силы к первоначальному объёму. Величина этих сил может быть вычислена, исходя из известной энергии решётки. Соответствующие коэффициенты упругости оказываются функциями коэффициента n , зарядов ионов и параметров решётки. Так как эти две последние величины нам хорошо известны, то можно, приравняв вычисленный и изме-

ренный коэффициент всестороннего сжатия, определить и n . Для случая каменной соли n , согласно определениям разных авторов, оказывается равным от 7,8 до 11,3. Для других щёлочно-галлоидных кристаллов n лежит в пределах от 3,96 до 19,7.

Поскольку n заметно больше единицы, дробь $\frac{n-1}{n}$ может быть приближённо положена равной 1. Но тогда формулы (59) и (62) оказываются практически совпадающими. Мы видим, таким образом, что энергия иона и соответственно всего кристалла в основном зависит от энергии кулоновского взаимодействия ионов; взаимодействие же электронных оболочек на величину энергии почти не влияет.

Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью

За последние годы большое значение приобрели вещества с высокой диэлектрической проницаемостью. Применение таких веществ в технике непрерывно расширяется. А потому весьма важной оказывается задача исследования причин высокой диэлектрической проницаемости этих веществ, изучения их диэлектрических свойств в зависимости от состава и структуры и, наконец, создание новых диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью.

Большинство ионных кристаллов имеет диэлектрическую проницаемость, лежащую в пределах 5–13, и квадрат показателя преломления 1,6–3,5. Это относится к щёлочно-галлоидным кристаллам, к кристаллическим окислам щёлочно-земельных металлов, к сульфидам, селенидам и т.п.

Исключение составляют, во-первых, полупроводники (например, серебряно- и медно-галогенные кристаллы), имеющие повышенный показатель преломления ($e_o = n^2 = 3,5 \div 4,5$), и, во-вторых, сравнительно небольшая группа кристаллов, которые наряду с повышенным показателем преломления ($e_o = n^2 = 3,5 \div 7,3$) имеют повышенную и весьма большую диэлектрическую проницаемость при всех электротехнических частотах (от 20 до 173), но в то же время не являются сегнетоэлектриками. Ионный характер решёток этих кристаллов в сочетании со сравнительно малой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры заставляет думать, что основными видами поляризации этих кристаллов являются смещение электронных оболочек ионов и смещение самих ионов. К этой группе относятся кристаллы типа рутила (TiO_2), высокая диэлектрическая проницаемость которого была впервые установлена Шмидтом в 1902 г. и кристаллы типа перовскита ($CaTiO_3$), высокая диэлектрическая проницаемость которого была впервые установлена Г. И. Сканами в 1944 г.

Вул и Гольдман измерили диэлектрическую проницаемость титанатов металлов второй группы системы Менделеева, которые образуют кри-

сталлы типа ильменит или перовскит. При этом были получены замечательные результаты:

а) все титанаты структуры перовскит имеют большую диэлектрическую проницаемость, чем титанаты структуры ильменит,

б) с увеличением атомного номера щелочного металла в данной подгруппе (перовскит или ильменит) диэлектрическая проницаемость растёт и

в) было впервые обнаружено, что титанат бария имеет исключительно высокую диэлектрическую проницаемость (свыше 1000),

а также ряд других замечательных свойств.

Дальнейшее исследование титаната бария показало, что он должен быть отнесён к новому виду сегнетоэлектриков.

В таблице 14 приводятся некоторые данные о кристаллах с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Сюда относится также сегнетоэлектрик – метатитанат бария, который при температурах выше точки Кюри не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, но имеет всё же высокую диэлектрическую проницаемость. Кристаллическая решётка титаната бария выше точки Кюри имеет структуру типа перовскита.

Таблица 14 показывает, что кристаллические структуры рутила и перовскита благоприятствуют высокой диэлектрической проницаемости. Большая разница между ϵ и n^2 могла бы быть объяснена большой поляризуемостью ионного смещения, т.е. своеобразной “рыхлостью” кристаллической решётки. Однако сравнительно высокие частоты собственных колебаний решётки, определённые оптическими измерениями (по “остаточным” лучам – см. 1 в таблице 14), показывают, что поляризуемость ионного смещения не может быть заметно больше, чем, например, у щёлочно-галоидных кристаллов.

Попытки объяснения высокой диэлектрической проницаемости рутила, основанные на применении к рутилу формулы Борна или формулы Клаузиуса–Мосотти, не привели к положительным результатам. Формула Борна получена на основании того предположения, что на ион в диэлектрике действует среднее макроскопическое поле, а формула Клаузиуса–Мосотти справедлива тогда, когда внутреннее поле равно лоренцову. Легко убедиться в том, что как к рутилу, так и к перовскиту ни формула Борна, ни формула Клаузиуса–Мосотти применены быть не могут.

Наряду с этим расширение класса диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью и всё большее применение их в технике делают задачу объяснения их экстраординарных свойств всё более актуальной. Чтобы выяснить причины высокой диэлектрической проницаемости рутила и перовскита необходимо, прежде всего, попытаться хотя бы в первом приближении учесть внутреннее поле в этих кристаллах.

Учёт внутреннего поля в первом приближении можно провести, следуя методу Лорентца (см. выше), по которому все молекулы (или ионы) диэлектрика, кроме рассматриваемой, разбиваются на две части вообра-

жаемой сферой, в центре которой находится рассматриваемая молекула (или ион).

Как уже было замечено, действующее поле в диэлектрике (т.е. поле, действующее на каждый ион) может быть представлено в виде следующей суммы:

$$E = E_{cp} + \frac{4pP}{3} + E_{доб}$$

где E_{cp} – среднее макроскопическое поле, P – электрический момент единицы объёма (поляризация) и $E_{доб}$ – добавочное внутреннее поле, обусловленное действием ионов, находящихся внутри сферы Лоренца.

В таких сравнительно сложных кристаллах, как рутил и перовскит, добавочное внутреннее поле может иметь заметное значение. Если считать, что электронные оболочки ионов в решётке рутила и перовскита имеют сферическую форму, то кристаллическую решётку, находящуюся в электрическом поле, можно считать построенной из точечных зарядов, каждому из которых следует приписать ещё наведённый электрический момент. Такое приближение, по существу вытекающее из борновской модели кристалла, является схематическим. Однако развитие более детальной картины в настоящее время вряд ли возможно. С другой стороны, совершенно очевидно, что приблизительный расчёт внутреннего поля в кристаллах типа рутила и перовскита – это первое, что нужно сделать, идя по пути выяснения причин их высокой диэлектрической проницаемости. Соответствующие расчёты были произведены Г. И. Сканами (ЖЭТФ, XVII, № 5, 399, 1947).

Электрические свойства слюды

Введение

Слюда, как диэлектрик, находит сейчас широкое применение в технике производства конденсаторов и различных изоляционных материалов. Слюды образуют обширную группу минералов, характеризующихся совершенной спайностью – способностью расщепляться на тонкие пластинки с ровной поверхностью. Из всех известных видов слюд мусковит и флогопит обладают наиболее выраженными и полезными электрическими свойствами, а слюдобумаги выполненные на основе этих композитов являются очень интересными объектами для научных исследований. Многие эффекты, происходящие в слюдобумагах находят широкое применение в технике и быту. Из электрических свойств слюдобумаг наиболее значимы и важны те, которые связаны с диэлектрической проницаемостью. Заметим, что значения этой величины в слюде могут меняться в широком диапазоне – от $2 \div 4$ до 10^6 . Материалы с такой величиной диэлектрической проницаемости позволяют создавать очень компактные устройства большой ёмкости для хранения и использования электрической энергии. При этом такие устройства совершенно не токсичны, что, конечно, немаловажно в сегодняш-

ней экологической обстановке, и достаточно дешёвы, поскольку слюды предостаточно в Земных недрах.

Ниже рассматривается ряд замечательных свойств слюдяных композитов, предпринимаются попытки их объяснения на основе известных теорий, а также обсуждается их практическое применение.

Строение слюды

Слюда в обычных условиях является хорошим диэлектриком и обладает малой проводимостью. В обычных условиях в ней практически отсутствуют свободные носители зарядов, но если слюдяной образец достаточно сильно нагреть, возникает значительное сквозное движение заряженных частиц под воздействием внешнего поля. В основном это движение ионов, которое приводит к появлению аккумуляторного эффекта, а при относительно малом увлажнении флогопита наблюдается значительный рост её адсорбционной емкости. Эти эффекты возникают за счёт своеобразного состава и строения кристаллов слюды. Для объяснения этих свойств следует рассмотреть более подробно строение кристаллов слюды.

В состав слюды входит множество различных элементов с различным процентным содержанием, основными элементами состава являются кремний, кислород, алюминий, магний, калий, водород, а также многие другие элементы в очень небольших количествах. Кристаллическую основу структуры слюд составляет плоский двойной кремне-кислородный пакет, который содержит гидроксильную группу OH^- и отстоящий на расстоянии порядка четырёх ангстрем ион калия K^+ . Эти два иона образуют жёсткие диполи, взаимодействия между которыми обеспечивают силы притяжения пакетов в кристалле.

Поскольку, кристаллы слюды имеют большое количество примесей, то кристалл не является идеальным и содержит очень много различных дефектов. Их наличие, а также кристаллическое строение приводит к образованию расслоений в слюдокристаллах, как в процессе их образования, так и при различного рода механических воздействий в природных условиях. Эти расслоения имеют очень активные поверхности, а их активность объясняется мощными не скомпенсированными поверхностными полями возникающими в процессе расслоения или растрескивания.

Рассматривая кристалл флогопита или мусковита под микроскопом, при определённых условиях можно заметить микро- и субмикроблочность в их строении. Субмикроблоки представляют собой свободные от примесей, геометрически правильные объёмы кристалла, окружённые областями с дефектами. Объём дефектных областей в 2,3 раза меньше объёма не дефектных. Дефектные области представляют собой узлы кристаллической решётки с внедрёнными в них примесями, что само собой нарушает периодичность в кристалле, и приводит к уменьшению механической и электрической прочности в местах неоднородности. Поэтому в любом кри-

сталле природной слюды имеются расслоения, возникшие в процессе его образования. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Активность поверхности

Итак, мы выяснили, что под воздействием внешних механических напряжений или внутренних микронапряжений (в результате термоколебаний) происходит отделение кремне-кислородных пакетов друг от друга или от примесей по границам субмикроблоков. Это приводит к появлению электрических полей на их поверхности. Источниками этих полей являются как диполи, погружённые в пакет, так и “оторванные” атомы примесей. На поверхности расслоения преобладают поля образованные положительными зарядами диполя $K^+ - OH^-$ нежели отрицательными. Это имеет место поскольку отрицательные ионы погружены в пакет и частично нейтрализованы им. Но, кроме того, положительные поля высокой напряжённости создаются также ионами, которые заместили ионы калия, и имеют меньший атомный радиус, а, следовательно, создают вокруг себя поле большей напряжённости, чем ионы калия. Образовавшиеся активные центры взаимодействуют с молекулами окружающего вещества притягивая или отталкивая их

Если кристалл не изолирован, то к активным центрам притягиваются молекулы различных веществ, находящихся в атмосфере, в том числе и молекулы воды, имеющие значительный дипольный момент. Таким образом, на активные поверхности из окружающей атмосферы происходит диссортция молекул веществ, а поскольку у молекул воды, зачастую, дипольный момент больше, чем у молекул других веществ, то в конечном итоге молекулы воды вытесняют другие вещества от активных центров, покрывая центры активности тонкими водными плёнками. Выясним влияние таких плёнок на электрические свойства слюды.

Водные плёнки в слюде

В зависимости от внешних условий, а именно, от влажности воздуха, меняется толщина водной плёнки в кристалле, а значит и напряжённость поля вблизи центров активности, поскольку вода частично нейтрализует заряды, разделяясь на ионы в сильных полях.

Ионы в водных плёнках появляются так же за счёт наличия примесных, слабосвязанных атомов в структуре кристалла. Таким образом, при наличии в окружающей кристалл атмосфере молекул воды в нём возникают водные плёнки, а у достаточно “сильных” центров активности они диссоциируют. То есть в слюде существуют “ловушки” содержащие ионы воды и примесные ионы. Такие системы в целом электронейтральны и достаточно стабильны, поскольку известно, что средняя температура испарения молекул воды с поверхности кристалла около 400 К. Возникшая система: центр – ион(ы) в первом приближении является диполем, поле которого

противоположно внешнему, если такое имеется. Если поместить образец слюды в электрическое поле, то внутри образца будет наблюдаться его ослабление. Это ослабление тем сильнее, чем больше в кристалле ловушек, содержащих ионы. Но ловушки в кристалле образуются около центров активности, число которых зависит от количества механических дефектов в кристалле. Из предшествующих рассуждений, следует ожидать, что у образцов слюды с множеством механических дефектов, то есть с большой электрически активной поверхностью, при увлажнении должна значительно увеличиваться диэлектрическая проницаемость, что действительно наблюдается на опыте.

Заметим, что поле, создаваемое ионами в плоскости кристалла, очень быстро убывает с расстоянием, и, если первый монослой воды имеет энергию связи с поверхностными ионами кристалла, превышающую энергию теплового движения молекул воды, то связь последующих слоёв быстро ослабевает с расстоянием, а молекулы воды этих слоёв становятся всё более подвержены влиянию внешнего электрического поля. Внешнее поле не может заметно отклонять молекулы первого слоя воды, поскольку он достаточно жестко связан с поверхностными ионами. Но дальнейшие слои как раз легко ориентируются полем и, следовательно, более сильно проявляются объёмные свойства воды.

Заметим, что с водными плёнками на поверхности кристаллов слюды связано ещё одно интересное явление – частотный ход. Это явление объяснимо с тех же позиций, что и зависимость диэлектрической проницаемости образца от степени его увлажнения. В случае тонких плёнок воды её молекулы жёстко связаны с ионами кристалла и слабо реагируют на воздействие внешнего электрического поля. Чем больше частота, тем меньшим оказывается влияние поля на молекулы слоёв. В случае же большой относительной влажности образца плёнки воды имеет толщину во много молекулярных слоёв, самые дальние из которых очень слабо взаимодействуют с ионами на поверхности кристалла, а потому при низких частотах ориентируются по полю, т.е. колеблются с той же частотой. С повышением частоты диполи воды не успевают переориентироваться по направлению внешнего поля, а на частотах выше 10^4 Гц молекулы воды совершают лишь тепловые колебания около своего положения равновесия, не реагируя на изменение внешнего поля.

Влияние воды на электрические свойства слюд

Для выяснения или подтверждения процессов происходящих в слюде при наличии молекул воды в окружающей среде можно провести ряд экспериментов, в которых в качестве образцов с большой активной поверхностью желательно выбрать флогопитовые слюдобумаги. Флогопитовые слюдобумаги представляют собой слюдо-водные композиты, состоящие из слюдяных лепестков связанных тонкими плёнками воды. Изготов-

ление слюдобумаг осуществляется путём осаждения слюдяной пульпы, состоящей из мелких частичек слюды неправильной формы взвешенных в воде. Эти частички когда-то составляли природный кристалл слюды, но в процессе механической обработки он был раздроблен на мелкие кусочки и теперь из них приготовлен слюдяной композит, имеющей очень большое число дефектов, большую активную поверхность и, соответственно, большое число центров электрической активности.

При помещении образцов во влажную среду они очень интенсивно впитывают воду за счёт большой площади активной поверхности и, как следствие, высокой гигроскопичности. Эксперименты показывают, что с увеличением процентного содержания воды в образце происходит ощутимый рост электрической ёмкости образцов, который можно объяснить увеличением диэлектрической проницаемости флогопитов. Вспомним, что диэлектрическая проницаемость вещества это величина, показывающая, во сколько раз ослабляется внешнее поле в диэлектрике. Чтобы внешнее поле ослаблялось, в диэлектрике должно появиться своё поле противоположное внешнему, а это происходит при его поляризации. Явление поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика, имеющих электрический заряд того или иного знака, в результате чего каждый микроскопический объём диэлектрика приобретает некоторый наведённый электрический момент. Существуют различные виды поляризации, но остановимся на той которая возникает в композите за счёт наличия в нём молекул воды, а именно, на ионной. Как мы уже выяснили ранее, на активные поверхности кристалла из окружающей среды происходит осаждение молекул воды, а на мощных электрических центрах происходит её диссоциация и центры частично нейтрализуются, возникшими ионами. Иными словами, наличие водных плёнок на электрических центрах активности, приводит к уменьшению их потенциалов, или если рассматривать центр активности, как потенциальную яму, ведёт к уменьшению её стенок. А при достаточном увлажнении происходит перекрывание плёнок различных центров, что значительно увеличивает вероятность перехода иона от одного центра к другому. Таким образом, в кристалле образуется цепочка, состоящая из активных центров по которой ионы могут перемещается не только на микроскопические расстояния, но и на макроскопические, то есть по всему кристаллу.

Макроскопически это соответствует увеличению тока текущего через образец, а микроскопически соответствует возникновению каналов ионной проводимости, которые позволяют перемещаться ионам к границам образца, создавая тем самым объёмный заряд, поле которого ослабляет внешнее. Ну, а в нашем случае уменьшение внешнего поля способствует накоплению большего заряда на обкладках конденсатора из флогопита, а значит, ведёт к увеличению его ёмкости, что, собственно, и наблюдается.

Также происходит рост сопротивления образца. Затем, через несколько минут от начала увлажнения сопротивление начинает падать. Это явление можно объяснить следующим образом. До увлажнения образцов в

их структуре уже имелись водные плёнки, адсорбировавшиеся из атмосферы, и те, за счёт которых держится каркас слюдяных лепестков, но эти плёнки очень тонкие и покрывают небольшую часть поверхности в композитах. Молекулы воды имеют электрический момент и поэтому выстраиваются вдоль поля центров электрической активности в образце. При помещении образца во влажную среду в слюдобумаге растёт число молекул воды взаимодействующих с центрами активности, теперь если поместить этот образец в поле, то произойдёт ориентационная поляризация плёночных молекул воды и на границе диэлектрика возникнет связанный заряд, за счёт которого в образце ослабнет внешнее поле, а значит, уменьшится число носителей заряда, освободившихся им до увлажнения.

Макроскопически для всего образца это соответствует увеличению его сопротивления. Таким образом, сопротивление увеличивается до определённого значения, а затем происходит его спад. При некотором количестве влаги в образце, его сопротивление достигает максимального значения, при дальнейшем увлажнении локальные плёнки воды начинают объединяться и в процессе переноса электрического заряда на макроскопические расстояния начинают принимать участие ионы удерживаемые сильными активными центрами это приводит к уменьшению сопротивления образца. Так же для увлажняемых образцов с ростом ёмкости наблюдается рост проводимости, что и следовало ожидать.

Образец слюды в электрическом поле

Можно также провести эксперимент другого рода: поместить образец слюды на некоторое время в электрическое поле; после пребывания в поле оставить его в покое, а затем произвести измерения ёмкости и сопротивления. Целью этого эксперимента являлось выяснение влияния электрических полей достаточно большой напряжённости на флогопитовые слюдобумаги, а точнее, производят ли сильные поля необратимые изменения в строении кристаллов слюды, что должно сказаться на электрических характеристиках образцов. В результате измерений значительных отклонений в сопротивлении и электрической ёмкости образца не может быть замечено. Это подтверждено множеством опытов. Здесь вспоминается подобный эксперимент. Если поместить некоторый расплавленный диэлектрик в сильное электрическое поле, выдержать в нём продолжительное время, вернуть вещество в твёрдое состояние, отключить внешнее поле и измерить электрические характеристики образца, то окажется, что вещество образца поляризовано. Это явление сохраняется в течение нескольких часов, а иногда и суток. Очевидно, что при внесении расплавленного диэлектрика во внешнее поле его молекулы (ионы) приобретают некоторый момент, который “замораживается” при затвердевании образца и сохраняется некоторое время. В конце концов, поляризация, конечно, исчезает за счёт теплового движения молекул диэлектрика. Видно, что в твёрдом диэлектрике молекулы менее свободны, чем в расплавленном, а потому при-

обретаемый ими дипольный момент значительно меньше, чем в описанном выше опыте.

Выводы

В данной работе мы подробно изучили сущность диэлектриков, особенности их строения, а также замечательные электрические свойства, находящие своё применение во многих областях современной науки и техники. Нами были подробно рассмотрены процессы, проходящие в диэлектриках при внесении их во внешнее электрическое поле, и величины характеризующие вещество диэлектрика с точки зрения влияния его на распределение поля в пространстве. Мы изучили различные виды поляризации веществ (электронного смещения, ионную, ориентационную и тепловую), определили, в каких случаях имеет место та или иная поляризация. При этом мы посчитали необходимым изложить общие принципы подсчёта поля внутри диэлектрика, в связи с чем вывели знаменитое уравнение Клаузиуса – Мосотти.

После этого мы рассмотрели различные методы измерения диэлектрической проницаемости веществ, а также случаи приобретения веществами больших значений диэлектрической проницаемости (с выяснением причин этого явления).

И, наконец, мы изучили строение слюды, особенности в расположении атомов, оказывающие влияние на механические и электрические свойства образцов. Были предприняты попытки объяснить механизм поляризации слюды, а также зависимости её электрических свойств от всякого рода примесей, дефектов, искажений решётки и т.д. Было выяснено, что чем больше дефектов и примесей в кристаллах слюды, тем больше площадь активной поверхности и, следовательно, выше диэлектрическая проницаемость образца.

Кроме того, рассмотрена очень важная особенность слюды, как диэлектрика. Будучи в активном механическом состоянии, слюда является гигроскопичным материалом, что обычно нежелательно для диэлектриков и изоляции. Но в нашем случае всё несколько иначе. Чем более активна и гигроскопична слюда, тем больше может быть площадь водяных плёнок на образце. Водяные плёнки, как мы убедились, оказывают существенное влияние на величину диэлектрической проницаемости слюды и, как следствие, повышают качества слюды как диэлектрика.

Ярко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости слюды от степени увлажнения образца позволяет использовать её как диэлектрический материал, работающий в широком диапазоне внешних условий и позволяющий регулировать свои электрические свойства. Следует заметить, что аккумуляторы, созданные на основе слюды, заряжаются намного быстрее щёлочно-кислотных, более безопасны, экологичны, дешёвы и легки в эксплуатации, а также более долговечны. Конденсаторы со слюдой в качестве диэлектрика обладают большой ёмкостью и потому способны накапливать огромную электрическую энергию. При использовании слюдо-водных композитов могут быть изготовлены компактные стабили-

заторы электрической энергии. В них сочетаются свойства как конденсаторов, так и аккумуляторов: они способны накапливать энергию от источника, а затем, если это необходимо, отдавать накопленную энергию в течение долгого времени.

Дальнейшее подробное исследование свойств слюды откроет многие другие интересные эффекты, которые позволят значительно облегчить и улучшить многие устройства и приборы, а также глубже взглянуть на природу процессов, происходящих в диэлектриках.

Приложение

Поляризуемость атомов элементов одной группы периодической системы Менделеева

Таблица 1

| Элемент | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|-----------|--------------------------------|
| F | 0,4 |
| Cl | 2,4 |
| Br | 3,6 |
| J | 5,8 |

Поляризуемость атомов при увеличивающемся атомном номере

Таблица 2

| Элемент | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|----------|--------------------------------|
| C | 0,96 |
| N | 0,96 |
| O | 0,64 |
| F | 0,4 |

Поляризуемость ионов

Таблица 3

| Элемент | Число электронов у атома | | Число электронов у иона | $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|--------------|--------------------------|--------|-------------------------|--------------------------------|
| | Слой К | Слой L | | |
| He | 2 | – | – | 0,197 |
| Li+ | 2 | 1 | 2 | 0,079 |
| Be++ | 2 | 2 | 2 | 0,035 |
| B+++ | 2 | 2; 1 | 2 | 0,020 |
| C++++ | 2 | 2; 2 | 2 | 0,012 |
| O-- | 2 | 2; 4 | *10 | 2,76 |
| F- | 2 | 2; 5 | *10 | 0,985 |

Ионизационный потенциал
и поляризуемость некото-
рых атомов одинаковой
структуры

Таблица 4

| Элемент | Ионизационный потенциал ($El \rightarrow El +$) в эл.-в | Поляризуемость $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|---------|---|--|
| Ne | 40,90 | 0,394 |
| Ar | 27,82 | 1,65 |
| Kr | 13,90 | 2,51 |
| Xe | 12,08 | 4,10 |

Ионизационный потенциал
и поляризуемость ионов
щелочных металлов

Таблица 5

| Элемент | Ионизационный потенциал ($El \rightarrow El +$) в эл.-в | Поляризуемость $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ |
|---------|---|--|
| Li | 75,28 | 0,079 |
| Na | 47,0 | 0,197 |
| K | 31,7 | 0,879 |

ϵ и n для некоторых неполярных
газов при 20°C

Таблица 7

| Газ | ϵ | n_D | n_D^2 |
|----------|------------|----------|----------|
| Гелий | 1,000074 | 1,000035 | 1,000070 |
| Водород | 1,00027 | 1,00014 | 1,00028 |
| Азот | 1,00058 | 1,00030 | 1,00060 |
| Кислород | 1,00055 | 1,00027 | 1,00054 |
| Метан | 1,00095 | 1,00044 | 1,00088 |

Экспериментальные данные Лебедева (1891 год) о диэлектрической проницаемости паров полярных жидкостей

Таблица 8

| Газ | $t^{\circ}C$ | e |
|--------------------------|--------------|--------|
| Этиловый эфир | 100 | 1,0045 |
| Метиловый спирт | 100 | 1,0057 |
| Этиловый спирт | 100 | 1,0065 |
| Муравьино-метиловый эфир | 100 | 1,0069 |
| Муравьино-этиловый эфир | 100 | 1,0083 |
| Уксусно-метиловый эфир | 100 | 1,0073 |
| Пропионо-метиловый эфир | 119 | 1,0140 |
| Пропионо-этиловый эфир | 122 | 1,0140 |

Результаты вычислений e П. Н. Лебедевым

Таблица 9

| Вещество | $t^{\circ}C$ жидк. | e жидк. | d жидк. | D | $t^{\circ}C$ пара. | d пара. | $e - 1$ пара. вычисл. | $e - 1$ пара. измер. |
|--------------------------|-----------------------|--------------|--------------|------|-----------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| Вода | 14 | 83,7 | 0,999 | 1,04 | 170 | 0,0005 | 0,0014 | 0,0010 |
| Метиловый спирт | 14 | 32,7 | 0,800 | 0,88 | 100 | 0,0010 | 0,0034 | 0,0057 |
| Этиловый спирт | 14 | 27,0 | 0,798 | 0,89 | 100 | 0,0015 | 0,0051 | 0,0065 |
| Муравьино-метиловый эфир | 14 | 9,0 | 0,980 | 1,31 | 100 | 0,0020 | 0,0046 | 0,0069 |
| Уксусно-метиловый эфир | 14 | 7,7 | 0,932 | 1,35 | 100 | 0,0024 | 0,0053 | 0,0073 |
| Этиловый эфир | 7 | 4,76 | 0,740 | 1,33 | 100 | 0,0024 | 0,0054 | 0,0045 |
| Сероуглерод | 7 | 2,71 | 1,283 | 3,53 | 0 | 0,0034 | 0,0029 | 0,0029 |
| Бензол | 17 | 2,34 | 0,883 | 2,87 | 100 | 0,0025 | 0,0026 | 0,0027 |

Диэлектрическая проницаемость жидкостей (по Зиллову)

Таблица 10

| Жидкость | Диэлектрическая проницаемость ϵ | | Показатель преломления | $\sqrt{\epsilon}$ | |
|--------------------------|--|-------|------------------------|-------------------|--------------|
| | | | | Первый метод | Второй метод |
| Скипидар 1 (терпентин 1) | 2,153 | 2,173 | 1,458 | 1,468 | 1,473 |
| Скипидар 2 (терпентин 2) | – | 2,275 | 1,453 | – | 1,507 |
| Керосин 1 (петроль 1) | 2,071 | – | 1,422 | 1,439 | – |
| Керосин 2 (петроль 2) | – | 2,037 | 1,435 | – | 1,428 |
| Бензол | 2,198 | – | 1,486 | 1,483 | – |

Диэлектрическая проницаемость жидкостей (по Косоногову)

Таблица 11

| Жидкости | | Длина волны, см | | | | | Показатель преломления при $I = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ |
|------------------|-------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|---|
| | | 1,92 | 2,95 | 4,30 | 6,43 | 9,04 | |
| Жидкий парафин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,476 | 1,475 | 1,458 | 1,445 | 1,433 | 1,4857 |
| | ϵ | 2,179 | 2,176 | 2,126 | 2,088 | 2,053 | |
| Керосин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,459 | 1,453 | 1,443 | 1,429 | 1,417 | 1,4582 |
| | ϵ | 2,129 | 2,111 | 2,082 | 2,042 | 2,008 | |
| Бензин | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,561 | 1,560 | 1,525 | 1,520 | 1,504 | 1,4010 |
| | ϵ | 2,437 | 2,434 | 2,326 | 2,326 | 2,262 | |
| Касторовое масло | $\sqrt{\epsilon}$ | 1,421 | 1,385 | 1,419 | 1,992 | 2,000 | 1,4804 |
| | ϵ | 2,019 | 1,918 | 2,014 | 3,968 | 4,00 | |

Диэлектрическая проницаемость и показатель преломления света для некоторых неполярных жидких диэлектриков

Таблица 12

| Характер жидкости | Жидкость | n | n^2 | ϵ |
|-------------------|--------------------------|------|-------|------------|
| Неполярные | Четырёххлористый углерод | 1,46 | 2,13 | 2,23 |
| | Бензол | 1,50 | 2,25 | 2,27 |
| Слабополярные | Толуол | 1,50 | 2,25 | 2,39 |
| | Ксилол | 1,50 | 2,25 | 2,37 |

Экспериментальные данные Н. Шиллера (1874 г.) о диэлектрической проницаемости твёрдых диэлектриков

Таблица 13

| Диэлектрик | Диэлектрическая проницаемость | | Квадрат показателя преломления |
|--|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| | По способу Шиллера | По способу Зилова | |
| Чистый каучук | 2,12 | 2,34 | 2,25 |
| Парафин (прозрачный) | 1,68 | – | – |
| Парафин (молочнобелый) | 1,81 | 1,92 | 2,19 |
| | 1,89 | 2,47 | 2,34 |
| Вулканизированный каучук ¹⁾ | 2,69 | 2,94 | – |
| Эбонит ¹⁾ | 2,21 | 2,75 | – |
| Стекло полубелое ¹⁾ | 2,96 | – | – |
| | 3,66 | 4,12 | – |
| Белое зеркальное стекло ¹⁾ | 5,82 | 6,35 | – |

Примечание: диэлектрики, помеченные ¹⁾, содержат ионы или полярные группы.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов
типа рутила к перовскита.

Таблица 14

| Вещество | Структура | $\epsilon_{\infty} = n^2$ | ϵ в поликри- сталлическом состоянии | Длина волны, соотв. частоте собств. колеб. ионов решёт- ки (m) |
|-----------|-----------|---------------------------|--|--|
| TiO_2 | Рутил | 7,3 | 110 ÷ 114 | 13–39 |
| | | | 173 оси | |
| SnO_2 | Рутил | 4,37 | 24,0 | – |
| PbO_2 | Рутил | 6,76 | 26,0 | – |
| $BeTiO_3$ | Перовскит | – | 60 | – |
| $CaTiO_3$ | Перовскит | 5,3 | 130 | – |
| $SrTiO_3$ | Перовскит | – | 200 | – |
| $CaZrO_3$ | Перовскит | – | 28 | – |
| $BaZrO_3$ | Перовскит | – | 20 | – |

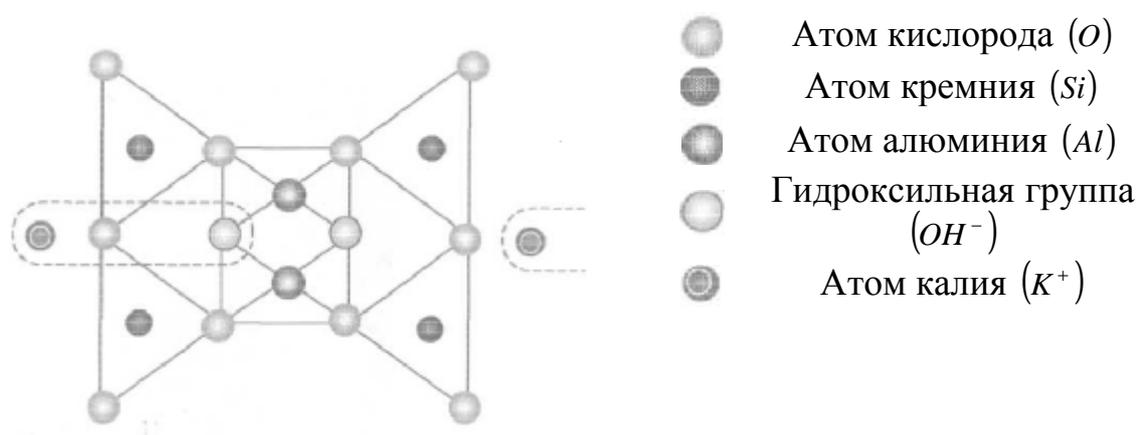


Рис.15 Двойной кремне-кислородный пакет

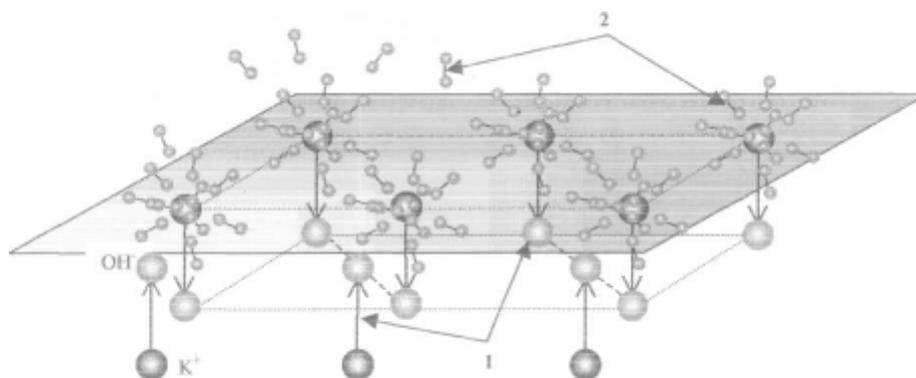


Рис.16 Адсорбция молекул на активных центрах:
 1 – пакетные диполи $K^+ - OH^-$.
 2 – молекулярные диполи вещества.

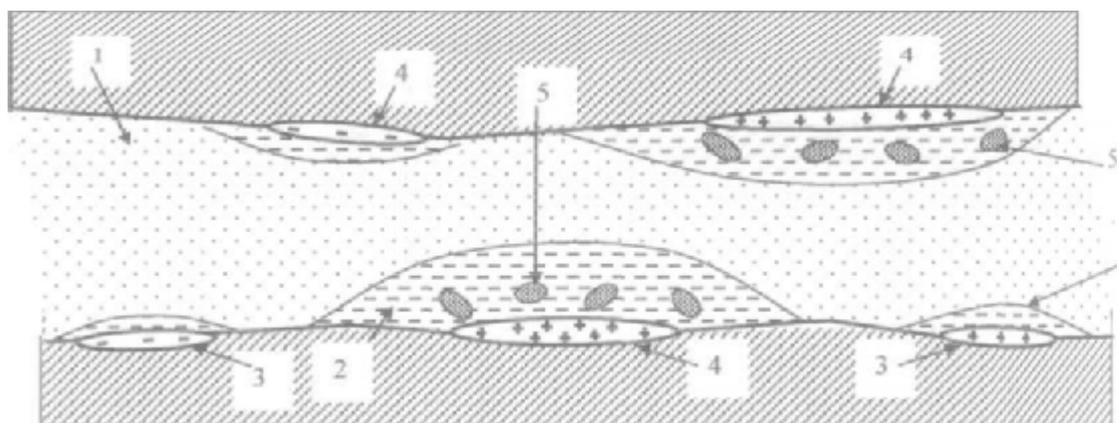


Рис.17 Расслоение в кристалле с водно-газовыми включениями:
 1 – газовое облако.
 2 – водная плёнка.
 3 – слабые активные центры.
 4 – сильные активные центры.
 5 – ионы.

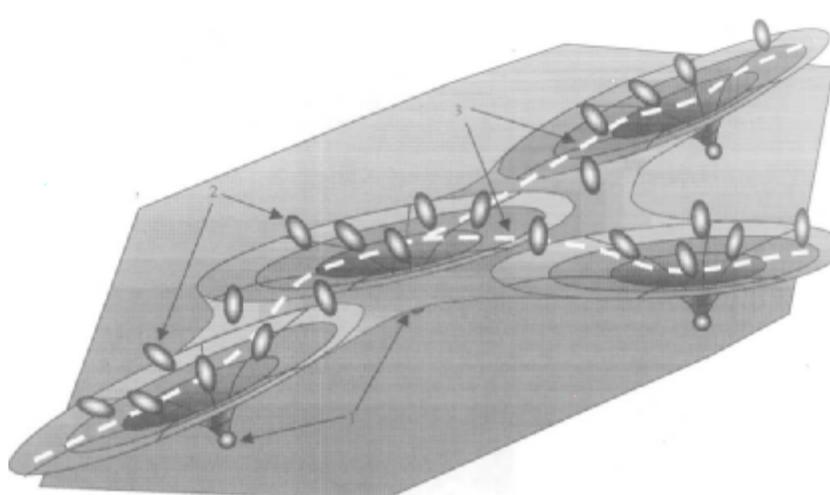


Рис.18 Возникновение каналов ионной проводимости (схема):

- 1 – активные центры.
- 2 – ионы в потенциальных ямах.
- 3 – каналы.

Список используемой литературы

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Электричество. М.: Наука – 1983 г. – с 656.
2. Матвеев А. Н. Электричество и магнетизм. М.: Высшая. школа – 1983 г. – с.463.
3. Электричество и магнетизм. Лабораторный практикум по физике под ред. Проф. Афанасьева А. Д., к.ф.-м.н. Левианта.В. М. – Иркутск: ИГУ, 2005 г. – 140 стр.
4. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. – М.: ГТТЛ, 1949 г.