

Розділ 14

Поляризація і намагніченість

14.1. Неполарне середовище малої густини

З метою з'ясування зв'язку між векторами поляризації і напруженості електричного поля розглянемо спочатку неполарне середовище малої густини. Прикладом такого середовища може бути газ із неполярних молекул, тобто таких, у яких відсутній власний дипольний момент. Під впливом зовнішнього електричного поля \mathbf{E} позитивні й негативні заряди в такій молекулі перерозподіляються у просторі (див. рис. 14.1), причому зміщення можна в доброму наближенні вважати пропорційним до величини поля.

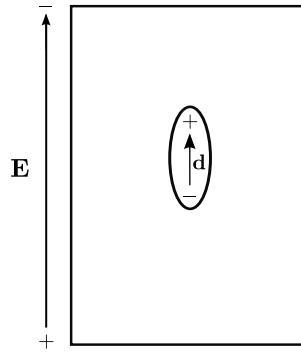


Рис. 14.1. Перерозподіл зарядів у неполярній молекулі під впливом зовнішнього електричного поля \mathbf{E} .

Нехай кожна молекула отримує дипольний момент

$$\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}, \quad (14.1)$$

де коефіцієнт α називають *поляризовністю*. Зрозуміло, що його значення залежить від речовини, яку ми розглядаємо. Якщо позначити кількість молекул в одиниці об'єму через N , то вектор поляризації буде

$$\mathbf{P} = N\mathbf{d} = N\alpha\mathbf{E} = \varkappa\mathbf{E} \quad (14.2)$$

Коефіцієнт зв'язку \varkappa між векторами \mathbf{P} й \mathbf{E} називають *діелектричною сприйнятливістю*. Відповідно вектор

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi\alpha N)\mathbf{E} = (1 + 4\pi\varkappa)\mathbf{E} = \varepsilon\mathbf{E}, \quad (14.3)$$

де величину ε називають *діелектричною проникністю*.

14.2. Неполярне конденсоване середовище

В конденсованому середовищі потрібно враховувати, що поле \mathbf{E}^* , яке деформує неполярні молекули, створюється не лише зовнішнім полем \mathbf{E} , але й самими перерозподіленими зарядами (див. рис. 14.2), впливом яких при достатньо великій густині вже не можна нехтувати.

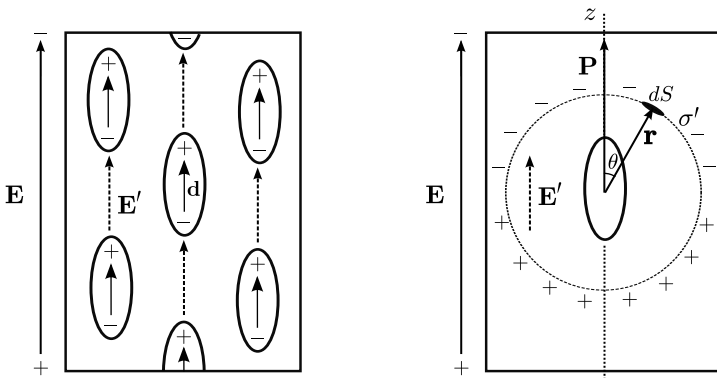


Рис. 14.2. Перерозподіл зарядів у неполярній молекулі під впливом зовнішнього електричного поля \mathbf{E} та поля зарядів середовища \mathbf{E}' .

Розрахунок поля \mathbf{E}' , яке створюють заряди середовища, в загальному випадку є досить складною задачею. Тут ми обмежимося найпростішим підходом. Вважатимемо, що диполь перебуває всередині малої сфери S радіуса \mathbf{r} (так що поляризацію \mathbf{P} середовища навколо неї можна вважати сталою), і з боку середовища навколишні заряди створюють поле

$$\mathbf{E}' = - \int_S \frac{\sigma' dS \mathbf{r}}{r^2 r}, \quad (14.4)$$

де σ' — поверхнева густина зв'язаних зарядів, яка дорівнює

$$\sigma' = P_n^{\text{внутр.}} - P_{2n}^{\text{зовн.}} = -P_n^{\text{зовн.}}.$$

Спрямуємо вісь z вздовж вектора поляризації \mathbf{P} , тоді:

$$\sigma' = -P \cos \theta.$$

Додаткове електричне поле буде спрямоване по осі z і дорівнюватиме:

$$E'_z = - \int_{\Omega=4\pi} \sigma' d\Omega = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta P \cos \theta \cdot \cos \theta = \frac{4\pi}{3} P.$$

З міркувань симетрії зрозуміло, що інші складові поля \mathbf{E}' дорівнюють нулеві. Тому матимемо:

$$\mathbf{E}' = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (14.5)$$

— так зване *поле Лоренца*. Крім поля, яке створюють зв'язані заряди навколо сфери, потрібно врахувати й поле від зарядів всередині цієї сфери. Такий розрахунок вимагає врахування деталей розподілу зарядів. Можна показати, що, наприклад, для кубічної ґратки відповідне поле дорівнює нулеві. Надалі таким полем нехтуватимемо, що все одно виявляється досить добрим наближенням.

Таким чином, поляризацію у випадку конденсованого середовища можна записати так:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{d} = N\alpha\mathbf{E}^* = N\alpha(\mathbf{E} + \mathbf{E}') = N\alpha \left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right). \quad (14.6)$$

Виразимо звідси вектор \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \mathbf{E}. \quad (14.7)$$

Отже, вектор \mathbf{D} буде:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \left(1 + \frac{4\pi N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \right) \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E}. \quad (14.8)$$

Можна зауважити, що означення діелектричної проникності порівняно з неконденсованим середовищем дещо змінилося, однак лінійний характер зв'язку між полями \mathbf{D} і \mathbf{E} зберігся. З нового означення діелектричної проникності

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \quad (14.9)$$

легко отримати співвідношення:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}N\alpha, \quad (14.10)$$

яке називають *формулою Клаузіуса–Моссотті*¹. Вона дає, зокрема, можливість знайти поляризованість молекули за допомогою такої легковимірюваної величини як показник заломлення матеріалу n . Справді, із загального зв'язку діелектричної ε та магнітної μ сприйнятливостей з показником заломлення $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$, який для діелектриків спрощується до $\varepsilon = n^2$, зважаючи на типові значення $\mu \simeq 1$, маємо просто

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}N\alpha \quad (14.11)$$

— *формулу Лоренца–Лоренца*.

¹Рудольф Клаузіус (Rudolf Julius Emanuel CLAUSIUS, 02.I.1822–24.VIII.1888), німецький фізик і математик; Оттавіано-Фабріціо Моссотті (Ottaviano-Fabrizio MOSSOTTI, 17.IV.1791–20.III.1863), італійський фізик.

14.3. Полярне середовище

Полярними називають середовища, атоми чи молекули яких мають власний дипольний момент навіть за відсутності зовнішнього поля. Мабуть, найзвичнішим прикладом полярного середовища є вода H_2O , просторовий розподіл заряду в якій забезпечує існування ненульового власного дипольного моменту.

За відсутності зовнішнього поля диполі в середовищі орієнтовані хаотично, як показує рис. 14.3, тому сумарний дипольний момент одиниці об'єму дорівнює нулеві.

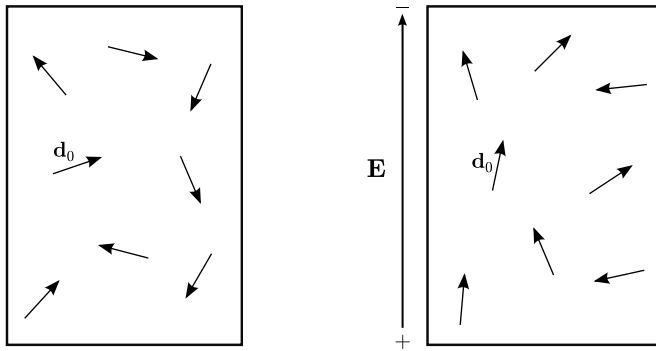


Рис. 14.3. Переорієнтація диполів (полярних молекул) під впливом зовнішнього електричного поля \mathbf{E} . Ліворуч — поле відсутнє.

Прикладання зовнішнього поля \mathbf{E} спричиняє переорієнтацію диполів, однак тепловий рух не дозволяє їм вибудуватися строго паралельно вздовж напрямку \mathbf{E} (див. рис. 14.3). Якщо позначити власний дипольний момент молекули \mathbf{d}_0 , то значення дипольного моменту середовища, таким чином, відрізнятиметься від $N\mathbf{d}_0$, де N — кількість молекул в одиниці об'єму. Натомість потрібно записати для вектора поляризації:

$$\mathbf{P} = N\langle\mathbf{d}\rangle, \quad (14.12)$$

де $\langle\mathbf{d}\rangle$ — середнє значення дипольного моменту:

$$\langle\mathbf{d}\rangle = \int_{|\mathbf{d}|=d_0} \mathbf{d} w(\mathbf{d}) d\mathcal{D}, \quad (14.13)$$

де $w(\mathbf{d}) = w(d_x, d_y, d_z)$ — певна функція розподілу, а $d\mathcal{D} = dd_x dd_y dd_z$.

Зважаючи на те, що переорієнтації диполів перешкоджає тепловий рух, виберемо функцію розподілу у больцманівському вигляді:

$$w(\mathbf{d}) = Ae^{-U/T} = Ae^{(\mathbf{E}, \mathbf{d})/T}, \quad (14.14)$$

де $U = -(\mathbf{E}, \mathbf{d})$ — енергія взаємодії диполя з електричним полем, а T — абсолютна температура, яку вимірюватимемо в енергетичних одиницях. Це означає, що тут і далі для спрощення стала Больцмана $k_B = 1$, тобто $1 \text{ K} \simeq 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ ерг}$.

Константу A визначатимемо з умови нормування:

$$\int_{|\mathbf{d}|=d_0} w(\mathbf{d}) d\mathcal{D} = 1. \quad (14.15)$$

У записаних виразах область інтегрування — це всі доступні значення дипольного моменту, які є сферою радіуса $d_0 = |\mathbf{d}_0|$. Зважаючи на симетрію задачі, в інтегралах зручно перейти до сферичних координат:

$$d\mathcal{D} = d_0^2 \sin \theta d\theta d\psi,$$

причому θ — це кут між векторами \mathbf{E} і \mathbf{d} , який змінюється від 0 до π , а від кута ψ , що змінюється від 0 до 2π , підінтегральні функції не залежать.

Знайдемо константу нормування функції розподілу:

$$\begin{aligned} Ad_0^2 \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{(Ed_0 \cos \theta)/T} &= 1, \\ 2\pi Ad_0^2 \int_\pi^0 d(\cos \theta) e^{(Ed_0 \cos \theta)/T} &= \frac{2\pi Ad_0^2}{Ed_0/T} \left(e^{Ed_0/T} - e^{-Ed_0/T} \right) = \\ &= 4\pi Ad_0^2 \frac{T}{Ed_0} \text{sh} \frac{Ed_0}{T} = 1. \end{aligned}$$

Отже,

$$A = \left(4\pi d_0^2 \frac{T}{Ed_0} \text{sh} \frac{Ed_0}{T} \right)^{-1}. \quad (14.16)$$

Для знаходження середнього значення дипольного моменту зважимо спочатку на те, що переорієнтація відбувається переважно вздовж напрямку вектора \mathbf{E} , тому

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{E}}{E} d_0 \cos \theta.$$

Отже,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{d} \rangle &= Ad_0^2 \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{\mathbf{E}}{E} d_0 \cos \theta e^{(Ed_0 \cos \theta)/T} = \\ &= 2\pi Ad_0^3 \frac{\mathbf{E}}{E} \int_\pi^0 d(\cos \theta) \cos \theta e^{(Ed_0 \cos \theta)/T} = \\ &= 4\pi Ad_0^3 \frac{\mathbf{E}}{E} \left[\frac{T}{Ed_0} \operatorname{ch} \frac{Ed_0}{T} - \left(\frac{T}{Ed_0} \right)^2 \operatorname{sh} \frac{Ed_0}{T} \right]. \end{aligned}$$

Підставляючи значення константи A , отримаємо:

$$\langle \mathbf{d} \rangle = d_0 \frac{\mathbf{E}}{E} \left(\operatorname{cth} \frac{Ed_0}{T} - \frac{T}{Ed_0} \right) = d_0 \frac{\mathbf{E}}{E} L \left(\frac{Ed_0}{T} \right), \quad (14.17)$$

де

$$L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \quad (14.18)$$

— *функція Ланжевена*².

Як бачимо, отриманий зв'язок вже відрізняється від простої лінійної залежності між дипольним моментом (а отже й поляризацією) і напруженістю електричного поля, як це було у випадку неполярних середовищ. Проаналізуємо його поведінку в граничних випадках аргумента функції Ланжевена. При малих x

$$L(x) = \frac{x}{3} + o(x^2),$$

²Поль ЛАНЖЕВЕН (Paul Langevin, 23.I.1872–19.XII.1946), французький фізик.

а при великих x

$$L(x) \simeq 1.$$

Отже, при $Ed_0/T \rightarrow 0$ вектор поляризації

$$\mathbf{P} = N\langle \mathbf{d} \rangle = \frac{Nd_0^2}{3T} \mathbf{E}, \quad (14.19)$$

тобто все ж пропорційний до поля, як і в неполярному середовищі. При $Ed_0/T \rightarrow \infty$

$$\mathbf{P} = N\langle \mathbf{d} \rangle = \frac{Nd_0}{T} \frac{\mathbf{E}}{E}, \quad (14.20)$$

тобто не залежить від величини поля.

Насправді ж друга ситуація відповідає низьким температурам і/або сильним зовнішнім полям. У таких задачах використання розподілу Больцмана не є зовсім коректним, оскільки система потребує опису засобами квантової фізики, а не класичної. У більшості ж практичних застосувань виконується перша умова, $Ed_0/T \rightarrow 0$. Щоби в цьому переконатися, оцінимо це відношення для дуже високого $E = 100$ кВ/м (таких значень напруженості може досягати електричне поле у блискавці), дипольного моменту $d_0 = 10$ D (характерні значення для різних речовин лежать у межах 0–10 D), а також низької температури $T = 77$ К (кипіння азоту). В системі СГС одиниця напруги пов'язана з вольтом як

$$1 \text{ статвольт} = 1 \frac{\text{ерг}}{\text{од. СГСЕ}} = 299.792458 \text{ В},$$

де числовий множник визначається як швидкість світла c (в см/с), поділена на 10^8 . Отже, пригадавши означення дебая зі стор. 90,

$$\frac{Ed_0}{T} \simeq \frac{\frac{1}{300} \cdot 10^5 \frac{\text{ерг}}{\text{од. СГСЕ}}}{10^2 \text{ см}} \cdot \frac{10 \cdot 10^{-18} \text{ од. СГСЕ} \cdot \text{см}}{77 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ ерг}} \simeq 3 \cdot 10^{-3}.$$

Як бачимо, навіть за екстремально підібраних параметрів аргумент функції Ланжевена залишається дуже малою величиною, тому й для полярних середовищ можемо записати:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi\epsilon)\mathbf{E} = \epsilon\mathbf{E},$$

де

$$\kappa = \frac{Nd_0^2}{3T}, \quad \varepsilon = 1 + 4\pi \frac{Nd_0^2}{3T} \quad (14.21)$$

— величини, які визначаються характеристиками середовища (концентрацією N , дипольним моментом d_0) і температурою.

14.4.* Полярні рідини. Теорії Дебая, Онзаґера й Кірквуда

Відзначимо, що розрахунок поляризації в конденсованих полярних середовищах суттєво ускладнюється порівняно з тим, як було враховано вплив поля зв'язаних зарядів у неполярному середовищі. Можна, однак, показати, що лінійний зв'язок між векторами \mathbf{D} й \mathbf{E} зберігається і в цьому випадку. Тобто співвідношення

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$$

є досить загальним.

У цьому підрозділі ми розглянемо три підходи до розрахунку діелектричної проникності рідин. Враховуючи складність цього матеріалу, докладних виведень подавати не будемо, звертаючи увагу лише на основні моменти. Для кожного з трьох випадків буде отримано значення ε для води.

Одночасне врахування лінійної деформації молекул (як у розглянутому випадку неполярного середовища) й орієнтаційне усереднення власних дипольних моментів молекул дозволяє записати для вектора поляризації

$$\mathbf{P} = N \left(\alpha + \frac{d_0^2}{3T} \right) \mathbf{E}, \quad (14.22)$$

звідки шляхом нескладних перетворень можна отримати таке рівняння для діелектричної проникності:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{d_0^2}{3T} \right), \quad (14.23)$$

Розрахунок величини g_K є окремою непростою задачею, яку зараз часто розв'язують за допомогою комп'ютерних симуляцій. Різні підходи, які є досить чутливими до вибору моделей, дають значення в діапазонів $g_K \simeq 2.5\text{--}5$. Результат для діелектричної проникності, розрахований за формулою (14.34) з параметрами молекули води зі стор. 238 та $g_K = 4.5$ становить $\epsilon \simeq 79$, що дуже близько до експериментального значення.

Водневі зв'язки між молекулами води в рідкому стані насправді суттєво змінюють характеристики молекул внаслідок перерозподілу зарядів. Виявляється, що за таких умов власний дипольний момент $\mathbf{d}_0 = 2.95\text{ D}$ проти 1.85 D в ізольованій молекули⁹. За такого значення матимемо

$$\text{в теорії Дебая:} \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 31,$$

$$\text{в теорії Онзагера:} \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 70,$$

$$\text{в теорії Кірквуда} (g_K = 2.65): \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 117,$$

що значно ближче до експериментального $\epsilon_{\text{exp}} \simeq 80$.

14.5. Діамагнетизм і парамагнетизм

Під дією змінного магнітного поля $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ виникає вихрове електричне поле $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$. Унаслідок цього електрони отримують додатковий імпульс

$$\mathbf{p}' = \int_0^t e \mathbf{E} dt = -\frac{e}{c} \mathbf{A}. \quad (14.35)$$

В однорідному полі можна взяти векторний потенціал у вигляді

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{B}, \mathbf{r}], \quad (14.36)$$

тобто використати симетричне калібрування. Тому додатковий імпульс буде

$$\mathbf{p}' = m_e [\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{r}], \quad (14.37)$$

⁹A. V. Gubskaya and P. G. Kusalik, J. Phys. Chem. **117**(11), 5290–5302 (2002).

де Ω — ларморівська частота¹⁰, яка для електрона з масою m_e і зарядом $(-e)$ дорівнює

$$\Omega = -\frac{e\mathbf{B}}{2m_e c}. \quad (14.38)$$

Сумарний магнітний дипольний момент молекули з власним моментом \mathbf{m}_0 за рахунок електронів (із координатами \mathbf{r}_i) буде

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \sum_i \frac{e}{2c} [\mathbf{r}_i, [\Omega, \mathbf{r}_i]]. \quad (14.39)$$

Отже, ефективну потенціальну енергію взаємодії молекули з магнітним полем \mathbf{B} можна записати як

$$U = -(\mathbf{m}_0, \mathbf{B}) + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_i [\mathbf{B}, \mathbf{r}_i]^2. \quad (14.40)$$

Усереднене за кутами значення магнітного дипольного момента дорівнює

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{\mathbf{B}}{B} m_0 \langle \cos \theta \rangle + \sum_i \frac{e}{2c} \langle [\mathbf{r}_i, [\Omega, \mathbf{r}_i]] \rangle, \quad (14.41)$$

де другий доданок у випадку сферично-симетричного розподілу електронів можна записати як

$$\sum_i \frac{e}{2c} \langle [\mathbf{r}_i, [\Omega, \mathbf{r}_i]] \rangle = -\frac{Ze^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \mathbf{B}. \quad (14.42)$$

Середнє від косинуса розраховуємо так само, як у підрозділі 14.3 для полярного середовища — через функцію Ланжевена:

$$\langle \cos \theta \rangle = L \left(\frac{m_0 B}{T} \right) \simeq \frac{m_0 B}{3T}, \quad (14.43)$$

де остання наближена рівність справедлива за умови $m_0 B \ll T$. Отже,

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \left(\frac{m_0^2}{3T} - \frac{Ze^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \right) \mathbf{B}. \quad (14.44)$$

¹⁰Джозеф ЛАРМОР (Sir Joseph LARMOR, 11.VII.1857–19.V.1942), ірландський фізик і математик.

Вектор намагніченості розраховують як дипольний момент одиниці об'єму середовища, що містить N молекул, $\mathbf{M} = N\langle\mathbf{m}\rangle$. Зв'язок між напруженістю магнітного поля \mathbf{H} та індукцією \mathbf{B} , що має вигляд $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$, можна також переписати через магнітну проникність μ як $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ або $\mathbf{H} = \mu^{-1}\mathbf{B}$:

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} = \mathbf{B} - 4\pi N \left(\frac{m_0^2}{3T} - \frac{Ze^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \right) \mathbf{B}, \quad (14.45)$$

звідки

$$\mu = \left[1 - \frac{4\pi N}{3} \left(\frac{m_0^2}{T} - \frac{Ze^2}{2m_e c^2} \langle r^2 \rangle \right) \right]^{-1}. \quad (14.46)$$

Діамагнетиками називають речовини, молекули яких не мають власного магнітного дипольного моменту, тобто $m_0 = 0$. За такої умови отримуємо для магнітної проникності **формулу Ланжевена–Паулі**¹¹:

$$\mu = \left(1 + \frac{2\pi N Ze^2}{3m_e c^2} \langle r^2 \rangle \right)^{-1}. \quad (14.47)$$

Зрозуміло, що в цьому випадку $\mu < 1$.

Молекули *парамагнетиків* мають ненульовий власний дипольний момент, $m_0 \neq 0$. Зазвичай в таких середовищах також виконується умова

$$\frac{m_0^2}{T} \gg \frac{Ze^2}{2m_e c^2} \langle r^2 \rangle, \quad (14.48)$$

тому для парамагнетиків

$$\mu = \left(1 - \frac{4\pi N m_0^2}{3T} \right)^{-1}, \quad (14.49)$$

отже, $\mu > 1$. При цьому справджується також умова $\mu - 1 \ll 1$. Звідси, використовуючи зв'язок $\mu = 1 + 4\pi\chi$, отримуємо для магнітної сприйнятливості χ :

$$\chi = \frac{N m_0^2}{3T} = \frac{C}{T}, \quad (14.50)$$

¹¹Вольфганг ПАУЛІ (Wolfgang Ernst PAULI, 25.IV.1900–15.XII.1958), швейцарський фізик австрійського походження, працював також у США.

де

$$C = \frac{Nm_0^2}{3} \quad (14.51)$$

— стала *Кюрі*.