

Лекция 7.

- Электронная теория поляризации диэлектриков. Локальное поле. Неполярные диэлектрики. Формула Клаузиуса – Мосотти. Полярные диэлектрики. Функция Ланжевена. Поляризация ионных кристаллов.
- Электрические свойства кристаллов. Пирозлектрики. Пьезоэлектрики. Прямой и обратный пьезоэлектрический эффект и его применение.
- Сегнетоэлектрики. Доменная структура сегнетоэлектриков. Гистерезис. Точка Кюри сегнетоэлектрика. Применение сегнетоэлектриков.

7.1

Электронная теория поляризации диэлектриков. Локальное поле.

- Поляризационные свойства диэлектриков определяются поляризационными особенностями отдельных молекул вещества.
- Все молекулы можно разделить на полярные и неполярные молекулы.
- У неполярных молекул в отсутствии внешнего электрического поля дипольный момент равен нулю. Полярные молекулы обладают собственным дипольным моментом.

7.2

Поляризация неполярных молекул.

$\vec{p} = \varepsilon_0 \beta \vec{E}_0$, где β - поляризуемость молекулы.

Для оценки можно рассматривать молекулу как проводящий шар с $R \sim 10^{-8}$ см, тогда

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \vec{E}_0, \quad \beta = 4\pi R^3 \sim 4\pi 10^{-24} \text{ см}^3.$$

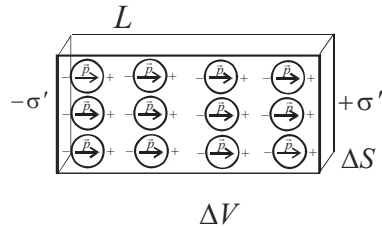
Элемент	H	He	Li	Be	C	Ne	Na	Ar	K
$\beta \cdot \frac{1}{4\pi} 10^{-24} \text{ см}^3$	0,66	0,21	12	9,3	1,5	0,4	27	1,6	34

7.3

Микроскопическое и макроскопическое поле в веществе.

$$\vec{E}_{\text{макро.}} = \left\langle \vec{E}(\vec{r}, t)_{\text{микро.}} \right\rangle_{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \vec{E}(\vec{r}, t)_{\text{микро.}} dV.$$

Поле в диэлектрике это $\vec{E} = \vec{E}_{\text{макро.}}$



7.4

Локальное поле.

Локальное поле - это поле, действующее на молекулу. Оно равно макроскопическому полю в диэлектрике за вычетом поля, порождаемого самой молекулой,

$$\vec{E}_{\text{лок.}} = \vec{E} - \vec{E}_{\text{мол.}} \approx \vec{E}.$$

Поляризуемость разреженных газов.

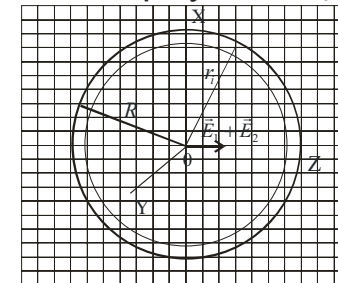
$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{\Delta V} = \frac{N_{\Delta V}}{\Delta V} \vec{p}_1 = n \cdot \vec{p}_1 = n \cdot \varepsilon_0 \beta \vec{E}_0 = \varepsilon_0 \underbrace{n\beta}_{\alpha} \vec{E}.$$

Таким образом имеем

$$\alpha = \varepsilon - 1 = n\beta.$$

7.5

Формула Клаузиуса-Мосотти.



$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_1 + \vec{E}_2, \\ \text{где } \vec{E}_1 &= \sum_i \vec{E}_{r_i > R}, \\ \vec{E}_2 &= \sum_i \vec{E}_{r_i \leq R}, \\ \vec{E}_2 &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \left(\frac{3(\vec{p}_i \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^5} - \frac{\vec{p}}{r_i^3} \right), \end{aligned}$$

$$E_{2x} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \frac{3(p_x x_i + p_y y_i + p_z z_i) x_i - p_x r_i^2}{r_i^5} = 0.$$

7.6

Так как для кубической симметрии при суммировании по сферическому слою

$$\sum_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) = \sum_i r_i^2,$$

$$\sum_i x_i^2 = \sum_i y_i^2 = \sum_i z_i^2 = \frac{1}{3} \sum_i r_i^2,$$

$$\sum_i x_i y_i = \sum_i z_i x_i = 0.$$

Аналогично доказывается, что

$$E_{2y} = E_{2z} = 0.$$

7.7

$$\vec{E}_1 = \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P}.$$

Таким образом, вектор поляризации равен

$$\vec{P} = n \cdot \varepsilon_0 \beta \vec{E}_1 = n \varepsilon_0 \beta \left(\vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P} \right). \Rightarrow$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \underbrace{\left(\frac{n\beta}{1 - \frac{1}{3}n\beta} \right)}_{\alpha} \vec{E}; \Rightarrow \alpha = \frac{n\beta}{1 - \frac{1}{3}n\beta}.$$

7.8

Из этой формулы имеем

$$n\beta = 3 \frac{\alpha}{3 + \alpha} = 3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.$$

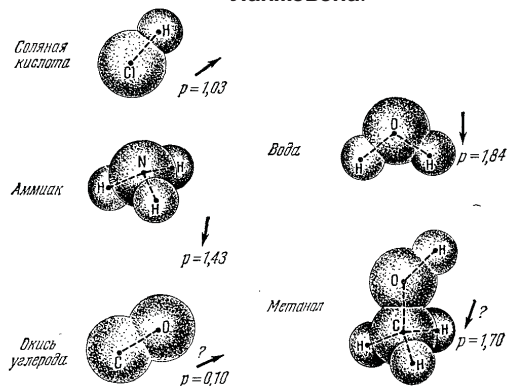
Формула Клаузиуса – Мосотти.

Так как $n = \frac{\rho_m}{\mu} N_A$, то $\beta N_A = \frac{\mu}{\rho_m} 3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$.

в широких пределах для неполярных диэлектриков не зависит от физических параметров (например, для CO₂ вплоть до 100 МПа при 100°C).

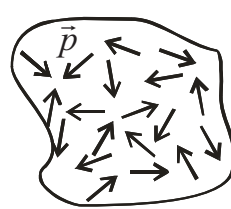
7.9

Полярные диэлектрики. Функция Ланжевена.



7.10

Поляризация газообразного полярного диэлектрика



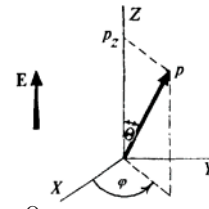
ΔV

В соответствии с распределением Больцмана

$$dN = Ae^{\frac{W}{K_B T}} \cdot d\Omega, \text{ где } d\Omega = \sin \theta \cdot d\varphi \cdot d\theta,$$

$$W = -\vec{p} \vec{E} = -pE \cos \theta.$$

7.11



Ориентировка диполя в сферической системе координат

$$\begin{aligned} \langle p_z \rangle &= \frac{\int p_z dN}{\int dN} = \frac{\int_0^\pi p \cos \theta \cdot Ae^{\frac{pE}{K_B T} \cos \theta} \cdot 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^\pi Ae^{\frac{pE}{K_B T} \cos \theta} \cdot 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta} \\ I &= \int_0^\pi e^{\frac{pE}{K_B T} \cos \theta} \cdot \sin \theta \cdot d\theta = - \int_1^{-1} e^{\zeta x} \cdot dx = \frac{2}{\zeta} \text{sh} \zeta, \\ \frac{dI}{d\zeta} &= \int_0^\pi \cos \theta \cdot e^{\zeta \cos \theta} \cdot \sin \theta \cdot d\theta = \frac{d}{d\zeta} \left(\frac{2}{\zeta} \text{sh} \zeta \right) = \\ &= \frac{2}{\zeta} \left(\text{ch} \zeta - \frac{\text{sh} \zeta}{\zeta} \right); \end{aligned}$$

7.12

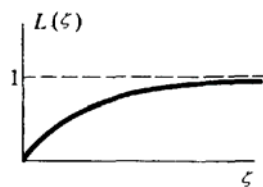
В результате имеем

$$\langle p_z \rangle = p \frac{\text{ch} \zeta - \frac{\text{sh} \zeta}{\zeta}}{\text{sh} \zeta} = p \cdot L(\zeta),$$

где

$$L(\zeta) = \text{cth} \zeta - \frac{1}{\zeta} - \text{функция Ланжевена.}$$

7.13



При $\zeta \ll 1$,

$$L(\zeta) = \frac{1}{3} \zeta + \dots,$$

$$\langle p_z \rangle = p \frac{\zeta}{3} = \epsilon_0 \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{p^2}{K_B T} E = \epsilon_0 \beta E,$$

где β - эффективная поляризуемость молекулы.

Для разреженных газов вектор поляризации равен

$$\vec{P} = n \langle \vec{p}_1 \rangle = \epsilon_0 n \beta \vec{E} \approx \epsilon_0 \alpha \vec{E}_0,$$

7.14

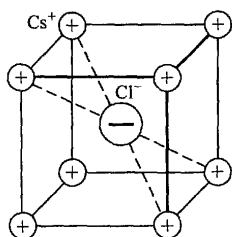
$$\text{где } \alpha = \epsilon - 1 = n\beta = \frac{np^2}{3\epsilon_0 K_B T}.$$

Если учесть неполярная составляющую восприимчивости $n\beta_0$, которая у полярных молекул обычно мала по сравнению с полярной, получим

$$\alpha = \epsilon - 1 = n\beta_0 + \frac{np^2}{3\epsilon_0 K_B T}.$$

7.15

Поляризация ионных кристаллов.



В кристаллических веществах возможно смещение положительной и отрицательной ионных подрешеток относительно друг друга под действием внешнего электрического поля. Такая поляризация называется ионной поляризацией.

Рис. 65. Элементарная ячейка кристалла хлористого цезия CsCl

7.16

Электрические свойства кристаллов. Пьезоэлектрики

У некоторых кристаллов в состоянии термодинамического равновесия решетки положительных и отрицательных ионов смещены, то есть они имеют спонтанную поляризацию, например, кристалл турмалина. (см. [3, Пьезоэлектричество])

7.17

Пьезоэлектрики. Прямой и обратный пьезоэффект и его применение.

У ряд кристаллов при деформациях возникает электрическая поляризация (прямой пьезоэффект) и наоборот при наложении электрического поля происходит деформация (обратный пьезоэффект). К таким веществам относятся кристаллы кварца, турмалина, сегнетовой соли, титаната бария и многие другие (см. [3, пьезоэлектричество]).

7.18

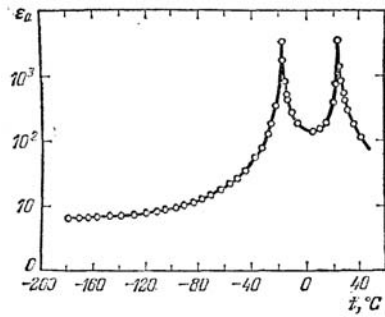
Сегнетоэлектрики. Их основные свойства.

Доменная структура сегнетоэлектриков.

Некоторые кристаллические вещества (сегнетовая соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, титанат бария BaTiO_3 и др.) в определенном диапазоне температур находятся в состоянии спонтанной поляризации. Их вектор спонтанной поляризации, в отличие от пьезоэлектриков, может легко ориентирован относительно слабым электрическим полем. Эти вещества (сегнетоэлектрики) в данном диапазоне температур могут иметь гигантские значения диэл. проницаемости $\varepsilon \sim 10000$.

Зависимость $\vec{P}(\vec{E})$ является нелинейной, то есть восприимчивость $\alpha = \alpha(\vec{E})$. Процесс поляризации имеет гистерезис.

7.19



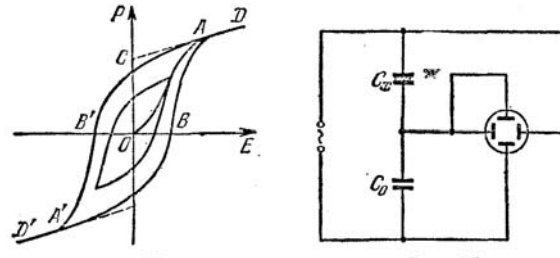
Закон Кюри-Вейсса вблизи точек Кюри

$$\alpha = \frac{C'}{T'_K - T}, \quad \alpha = \frac{C}{T - T_K}.$$

Для сегнетовой соли $T'_K = -18^\circ\text{C}$, $T_K = 24^\circ\text{C}$.

7.22

Гистерезис. Точка Кюри сегнетоэлектриков.



7.20

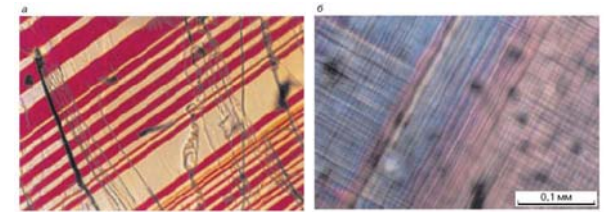


Рис. 3. Изображение доменной структуры монокристаллов титаната бария (а) и сегнетовой соли (б) в поляризованном свете

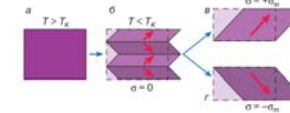


Рис. 2. Схематическое изображение возникновения (а, б) и перестройки (б-в; в-г) доменной структуры в сегнетоэлектрическом кристалле

7.21

Применение сегнетоэлектриков.

- Сегнетоэлектрики находят широкое применение при изготовлении малогабаритных конденсаторов в качестве нелинейных элементов радиотехнических устройств, в технике ультразвука. Во внешнем электрическом поле изменяются преломляющие свойства сегнетоэлектрических кристаллов (компоненты тензора показателя преломления): это явление используется для управления световыми пучками (оптические затворы, модуляторы и умножители частоты лазерного излучения и т.д.).

7.23