

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Я. И. Френкель и А. И. Губанов, Ленинград

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье дается критический обзор различных теорий поляризации диэлектриков. Речь идет, главным образом, о поляризации дипольных диэлектриков, поскольку именно здесь до сих пор еще не было полной ясности и за последние годы появился ряд новых теорий, отличающихся различными способами учета взаимодействия между молекулярными диполями.

В начале первого раздела излагается классическая теория Клаузиуса — Мосотти и Лоренца для недипольных диэлектриков, а также критика попытки Дебая распространить эту теорию на дипольные жидкости. Далее излагается теория Онзагера, который показал, что формула Лоренца для эффективного поля, действующего на отдельную молекулу, неприменима к дипольным диэлектрикам.

Во втором разделе излагается новая теория Дебая, относящаяся к поляризации дипольных жидкостей в постоянном поле и учитывающая взаимодействие диполей с помощью представления о локальном поле. Приводятся также упрощенная форма этой теории и ее сочетание с теорией Онзагера.

В третьем разделе излагается теория Кирквуда, являющаяся развитием и уточнением теорий Онзагера и Дебая.

В четвертом разделе ¹⁾ теория Онзагера обобщается на случай упругой поляризации жидкого диэлектрика с анизотропными молекулами; далее рассматриваются попытки распространения теории на кристаллы (в частности, кристаллы типа сегнетовой соли).

Последний (пятый) раздел посвящен поляризации диэлектриков в переменном поле. Здесь изложена новая теория Дебая и Рамма, дана ее критика и в заключение приведена формальная теория диэлектрических потерь в переменном поле.

1. ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА

§ 1. Об эффективном поле в диэлектрике

Всякий диэлектрик, будучи помещен в электрическое поле, поляризуется в нем, т. е. приобретает электрический дипольный момент. Поляризация эта может происходить как за счет ориентации

¹⁾ Являющемся в основном оригинальным.

уже имеющихся, но ориентированных хаотически постоянных диполей (в так называемых полярных диэлектриках), так и за счет образования упругих диполей путем смещения зарядов противоположных знаков внутри отдельной молекулы (упругая поляризация). Для объяснения упругой поляризации Клаузиус и Мосотти трактовали диэлектрик в виде совершенно непроводящей среды, заполненной проводящими шариками. В электрическом поле на противоположных сторонах этих шариков индуцируются заряды противоположного знака, центры которых смещены друг относительно друга, что и обуславливает поляризацию диэлектрика^{1,2}.

Если обозначить через g отношение объема всех проводящих шариков к полному объему диэлектрика, то электрическая восприимчивость последнего оказывается равной

$$\chi = \frac{3g}{4\pi(1-g)}. \quad (1)$$

Диэлектрическая постоянная ϵ связана с электрической восприимчивостью известной формулой:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi. \quad (2)$$

Подставляя (1) в (2), получаем

$$\epsilon = \frac{1+2g}{1-g}; \quad g = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}. \quad (3)$$

Но $g = \frac{4\pi}{3} a^3 N$, где a — радиус проводящего шарика, а N — число шариков в единице объема диэлектрика. Если принять, что число молекул диэлектрика равно числу проводящих шариков, т. е. что молекулы диэлектрика и являются этими проводящими шариками, и если принять во внимание, что поляризуемость отдельной молекулы α равна при этих условиях a^3 , то из (3) получаем известную формулу Клаузиуса—Мосотти

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \quad (4)$$

Представление Клаузиуса и Мосотти о диэлектрике как о системе проводящих шариков не лишено смысла, так как и по более современным теориям поляризуемость молекулы по порядку величины оказывается равной кубу ее радиуса. Это соответствует примерному обращению в нуль среднего поля внутри молекулы, так же как, в проводящих шариках теории Клаузиуса—Мосотти.

Формула (4) позднее была получена совсем из других представлений, а именно путем введения так называемого «эффективного поля», действующего на частицу диэлектрика.

В диэлектрике следует различать два поля: среднее макроскопическое поле E и эффективное поле E_e . Среднее поле действует в диэлектрике на некоторый пробный свободный заряд; его не следует смешивать с внешним полем E_0 , в которое вносится рассматриваемый диэлектрик. Среднее поле E равно сумме поля E_0 и поля, создаваемого всеми диполями диэлектрика, в том числе

и диполем, находящимся в том элементе объема, для которого мы определяем E (т. е. $E_0 = E + 4\pi P$). Эффективное поле E_e , действующее на рассматриваемую молекулу диэлектрика, складывается из поля E_0 и из поля всех остальных поляризованных молекул.

Для вычисления этого поля Лоренц воспользовался следующим приемом: вокруг рассматриваемой частицы описывается сфера некоторого радиуса a , малого по сравнению с размерами диэлектрика, но в то же время настолько большого по сравнению с расстояниями между частицами, что диэлектрик вне этой сферы можно рассматривать как равномерно поляризованный континуум (если макроскопическое среднее поле однородно). Поле, создаваемое таким поляризованным телом, эквивалентно полю от поверхностных зарядов, выделившихся на его границах, т. е. на внешней границе диэлектрика и на поверхности сферической полости¹⁾.

В случае плоского конденсатора поле связанных зарядов, выделившихся на внешних поверхностях, как известно, равно $-4\pi P$ (где P — поляризация, т. е. дипольный момент единицы объема диэлектрика); в сумме с E_0 оно и дает E . В случае сферической полости на поверхности выделяется заряд $\sigma = P \cos \theta$, где θ — угол между положительным направлением поля и внешней нормалью к сфере. В центре сферы им создается поле (равное сумме проекций на направление внешнего поля)

$$E' = - \oint \oint \frac{P \cos \theta dS}{a^2} \cos \theta = - \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \theta}{a^2} \cdot 2\pi a^2 \sin \theta d\theta = \frac{4\pi P}{3}. \quad (5)$$

Нетрудно показать, что это поле, называемое полем Лоренца, имеет одинаковую величину и направление во всем объеме сферической полости. В случае изотропных тел поле, действующее на центральную молекулу со стороны всех остальных молекул, находящихся внутри сферы, равно нулю; таким образом, эффективное поле, действующее на молекулу в диэлектрике, равно

$$E_e = E + \frac{4\pi}{3} P. \quad (6)$$

Борн высказал мнение²⁾, что этот вывод эффективного поля справедлив лишь для переменного электрического поля, при условии малости длины волны по сравнению с линейными размерами диэлектрика, как это имеет место, например, в случае световых волн. В противном же случае поле от зарядов на внутренней поверхности сферической полости более или менее компенсируется полем зарядов, выделившихся на внешней поверхности тела. В случае же коротких волн такой компенсации не происходит, так как заряды, распределенные в различных точках наружной поверхности, колеблются в различных несогласованных друг с другом фазах.

¹⁾ Если предполагать, что связанные объемные заряды отсутствуют, т. е.

$\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$.

Эти соображения Борна основаны на недоразумении, заключающемся в смешении внешнего поля E_0 со средним полем внутри диэлектрика E . То обстоятельство, что в некоторых случаях поправка Лоренца оказывается справедливой только для световых волн, объясняется совсем иначе, как это мы покажем ниже.

Один из авторов ⁴ предложил другой вывод лоренцевой поправки, более логичный, не требующий введения фиктивной сферы Лоренца и приводящий к тому же результату, что и вывод Лоренца. Этот вывод свободен от возражений Борна, что, кстати, является их косвенным опровержением. Идея вывода такова: чтобы получить эффективное поле, действующее на данную молекулу, необходимо из среднего поля внутри диэлектрика E вычесть среднее значение поля, создаваемого самой рассматриваемой молекулой, так как, очевидно, молекула сама на себя действовать не может, тогда как ее поле входит в состав поля E , действующего на внесенный извне «пробный» заряд.

Представим себе эту молекулу в виде шарика K с радиусом a , внутри которого совершенно произвольно расположены связанные электроны. Это расположение может быть заменено эквивалентным распределением зарядов на поверхности K , приводящим к тому же значению электрического момента. Вычислим среднее значение электрической напряженности внутри концентричной с K сферой S , радиус которой $b > a$ определяется из того условия, чтобы объем $S = \frac{4\pi}{3} b^3$ совпадал с объемом, приходящимся в среднем на одну молекулу данного тела. Если, следовательно, число молекул в единице объема равно N , то b определится из равенства

$$\frac{4\pi}{3} b^3 = \frac{1}{N}. \quad (7)$$

Потенциал молекулы вне K равен $\frac{\mathbf{p}\mathbf{R}}{R^3}$, а внутри $\varphi^i = \frac{\mathbf{p}\mathbf{R}}{a^3}$; соответствующие напряженности поля выражаются формулами

$$\mathbf{E}^a = \frac{1}{R^3} [3\mathbf{R}_0 (\mathbf{R}_0 \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}]; \quad \mathbf{E}^i = -\frac{\mathbf{p}}{a^3}.$$

Среднее значение напряженности поля в объеме

$$\bar{\mathbf{E}} = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} b^3} \int_0^b \mathbf{E} dv = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} b^3} \int_0^a \mathbf{E}^i dv,$$

так как среднее значение $\mathbf{E}^a$ равно нулю для различных направлений $\mathbf{R}_0$ при постоянном $\mathbf{R}$. Мы получаем, следовательно,

$$\bar{\mathbf{E}} = -\frac{1}{\frac{4\pi}{3} b^3} \frac{\mathbf{p}}{a^3} \frac{4\pi}{3} a^3$$

и согласно (7)

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{3} N \mathbf{p} = -\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}, \quad (8)$$

т. е. тот же результат, что и по методу Лоренца.

Собственное поле молекулы может быть вычислено также следующим, более простым и общим способом⁵.

Допустим, что в результате поляризации диэлектрика один из его зарядов e , входящих в состав рассматриваемой молекулы, сместился на расстояние l относительно своего исходного положения. Проведем вокруг этого исходного положения сферу радиуса b и далее проведем через смещенное положение заряда плоскость, перпендикулярную к его смещению. Эта плоскость рассекает сферу на две неравные части, меньшую из которых мы отразим в ней, выделив из большей части незаштрихованную лунку (рис. 1). Среднее значение поля, создаваемого зарядом e в заштрихованной области, очевидно, равно нулю. Чтобы определить среднее значение этого поля в объеме сферы, достаточно, следовательно, рассмотреть лишь объем лунки.

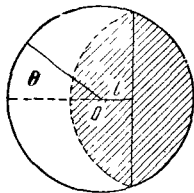


Рис. 1

При малости l по сравнению с b интеграл от E по объему лунки может быть вычислен следующим образом. Проведем из центра сферы радиус-вектор под углом θ к направлению, противоположному смещению l . Отрезок этого радиуса, заключенный внутри лунки, т. е. толщина последней, равен, очевидно, $2l \cos \theta$. Умножая эту толщину на проекцию поля, создаваемого зарядом в направлении l , $-\frac{e}{r^2} \cos \theta \approx -\frac{e}{b^2} \cos \theta$ и интегрируя по θ от 0 до $\frac{\pi}{2}$ (т. е. по поверхности полусферы), получаем

$$\bar{E} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e}{b^3} \cdot \frac{2el}{b^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \cdot 2\pi b^2 \sin \theta d\theta = -\frac{e l}{b^3}$$

или

$$\bar{E} = -\frac{4\pi}{3} \frac{e l}{v}, \quad (9)$$

где $v = \frac{4\pi}{3} b^3$.

Суммарное среднее поле всех зарядов, входящих в состав рассматриваемой молекулы, равно, следовательно,

$$\bar{E} = -\frac{4\pi}{3} \sum \frac{e l}{v}$$

или, так как $\sum \frac{e l}{v} = P$,

$$\bar{E} = -\frac{4\pi}{3} P,$$

что совпадает с полученным прежде результатом.

Введение эффективного поля (6) приводит к уравнению Клаузиуса—Мосотти. Согласно определению диэлектрической постоянной имеем

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi P}{E}. \quad (10)$$

Упругий момент, создаваемый в молекуле диэлектрика, пропорционален не среднему полю E , а эффективному полю E_e . Таким образом, если α обозначает поляризуемость молекулы, то $P = N\alpha E_e$ или по (6):

$$P = N\alpha \left(1 + \frac{4\pi P}{3E} \right) E,$$

откуда

$$P = \frac{N\alpha E}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}}.$$

Подставляя это выражение в (10), получаем уравнение Клаузиуса—Мосотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3}.$$

Дебай распространил это уравнение на случай полярных диэлектриков, считая, что то же самое эффективное поле, которое вызывает упругую поляризацию молекул диэлектрика, действует ориентирующие на постоянные диполи. Изложенная ниже теория Онзагера посвящена критике этого неверного предположения Дебая и вытекающих из нее следствий. Помимо упругой поляризации в формуле Дебая появляется ориентационный член. Для слабых полей, когда

$$\frac{\mu_0 E_e}{kT} \ll 1$$

(здесь μ_0 — постоянный дипольный момент молекулы, k — постоянная Больцмана), формула Дебая в первом приближении дает

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right). \quad (11)$$

В общем случае средний дипольный момент, зависящий от ориентационной поляризации, как известно, выражается функцией Ланжевена

$$L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}. \quad (12)$$

Уравнение Дебая принимает вид:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left[\alpha + L \left(\frac{\mu_0 E_e}{kT} \right) \frac{\mu_0}{E_e} \right]. \quad (13)$$

Ограничиваясь только двумя членами в разложении функции L в ряд, получаем

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left[\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} - \frac{\mu_0^4 E_e^2}{45 (kT)^3} \right]. \quad (14)$$

Поправочный член в правой части характеризует так называемый «эффект насыщения», выражающийся в уменьшении диэлектрической постоянной в сильных полях.

§ 2. Вопрос о бесконечной поляризуемости и остаточной поляризации

Выведенные уравнения указывают на возможность сколь угодно большой диэлектрической постоянной для некоторых веществ. Так, например, при $\frac{4\pi}{3}Na=1$ левая часть уравнения (4) также должна обратиться в единицу, что возможно только при $\epsilon \rightarrow \infty$. В случае упругой поляризации это означает бесконечно большое возрастание дипольных моментов молекул, т. е. бесконечное удаление электронов от ядер. В конце концов электроны должны утратить связь с определенными положительными ионами, т. е. должны как бы «коллективизироваться». По мнению Герцфельда это условие соответствует превращению диэлектрика в проводник (металл).

В случае $\frac{4\pi}{3}Na > 1$ уже не имеет физического смысла считать поляризацию пропорциональной полю, так что уравнение (4) должно быть заменено другим, учитывающим нелинейную зависимость P от E_e .

Правая часть формулы (11) при достаточно низкой температуре T может принимать сколь угодно большие значения. Отсюда следует, что диэлектрическая постоянная ϵ любого полярного диэлектрика при абсолютной температуре порядка сотен градусов должна была бы обращаться в бесконечность. Правда, если принять во внимание насыщение (нелинейность) и рассматривать не уравнение (11), а уравнение (13), то ϵ не может обратиться в бесконечность; все же в области температур ниже некоторой критической диэлектрическая постоянная должна была бы принимать аномально большие значения при малом E . Это явление «высокой начальной электрической восприимчивости» связано с другим явлением — сохранением «остаточной электрической поляризации» после снятия электрического поля.

Оба явления характеризуют поведение «сегнетоэлектриков» — веществ, являющихся электрическими аналогами ферромагнитных тел.

Температура T_1 , ниже которой ϵ принимает у сегнетоэлектриков аномально большие значения (в этой же области должна наблюдаться и остаточная поляризация), называется температурой Кюри по аналогии с точкой Кюри для ферромагнетиков.

Отметим, что высокая начальная электрическая восприимчивость (при малых полях) и сохранение остаточной поляризации хотя и связаны друг с другом, но все же представляют собой по существу различные явления. Это сразу становится понятным, если воспользоваться аналогией с ферромагнетиками. В самом деле, существуют сорта мягкого железа с очень большой магнитной восприимчивостью при малых полях и в то же время с малым остаточным намагничиванием; с другой стороны, существуют стали со сравнительно небольшой начальной проницаемостью, но с большим остаточным намагничиванием. Однако, были попытки доказать, что введение лоренцовой поправки в выражение эффективного поля обеспечивает возможность появления остаточной электрической поляризации. При

этом рассуждали следующим образом. Поляризация тела, обусловленная ориентацией молекул в направлении приложенного поля, равна

$$P = P_0 L \left(\frac{\mu_0 E_e}{kT} \right),$$

где $E_e = E + \frac{4\pi}{3}P$, а $P_0 = \mu_0 N$ — максимальное возможное значение P (при насыщении). В отсутствии приложенного поля, т. е. при $E = 0$,

$$E_e = \frac{4\pi}{3}P \quad \text{и} \quad P = P_0 L \left(\frac{4\pi\mu_0 P}{3kT} \right).$$

Это уравнение, как известно, допускает отличные от нуля решения, соответствующие спонтанной или остаточной поляризации, при $T < T_c$, где T_c — температура Кюри, равная $\frac{4\pi\mu_0 P_0}{9k}$.

Следует, однако, иметь в виду, что «приложенное» поле E отнюдь не совпадает с внешним полем E_0 , как это иногда предполагается, представляя собой среднее «макроскопическое» поле в диэлектрике. Для того чтобы установить поведение диэлектрика при отсутствии внешнего поля, необходимо приравнять нулю не E , а E_0 . Нетрудно видеть, что при $E_0 = 0$ поле E должно иметь отрицательное направление ввиду деполяризующего действия связанных зарядов, распределенных по поверхности диэлектрика и создающих поле, противоположное направлению поляризации. В случае плоского конденсатора это деполяризующее поле равно $-4\pi P$, так что оно перекрывает лоренцово поле; в случае сферического диэлектрика оно равно $-\frac{4\pi}{3}P$, т. е. как раз компенсирует его.

Только в случае вытянутого образца, поляризованного вдоль оси, лоренцово поле будет преобладать над деполяризующим полем. Таким образом, сохранение остаточной поляризации (при отсутствии внешнего поля) зависит от формы образца, а не только от внутренних свойств рассматриваемого материала¹⁾.

Из теории Дебая вытекает, что высокая начальная электрическая восприимчивость в области низких температур и точка Кюри должны были бы существовать практически у всех полярных диэлектриков, т. е. каждый полярный диэлектрик должен был бы вести себя как сегнетоэлектрик; в действительности же явление сегнетоэлектричества наблюдается лишь у очень немногих веществ и притом только в твердом состоянии. Это обстоятельство пытались объяснить тем, что для большинства диэлектриков температура кристаллизации выше точки Кюри, высокая же электрическая восприимчивость возможна только для жидких диэлектриков, так как в кристаллах молекулы не могут свободно вращаться, как это требуется теорией Дебая.

¹⁾ В случае ферромагнитных тел роль деполяризующего поля, обусловленного поверхностными зарядами, играет размагничивающее поле. Основное различие между ними и диэлектриками заключается в громадной величине вейссова молекулярного поля по сравнению с лоренцовым; этим обуславливается спонтанное намагничение небольших областей («доменов») ферромагнетика, не дающее результирующего момента при отсутствии внешнего поля.

В действительности, однако, сегнетоэлектриками являются именно кристаллические вещества. Поэтому приходится сделать вывод, что нельзя распространить уравнение Клаузиуса—Мосотти или Лоренца на вещества с полярными молекулами, т. е. выражение $E + \frac{4\pi}{3} P$ для эффективного поля неприменимо к случаю ориентации постоянных диполей. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующем параграфе.

Во всяком случае приходится констатировать, что сегнетоэлектричество не может быть объяснено на основании теории Дебая, как это, например, пытался сделать И. В. Курчатов⁶. Причины сегнетоэлектричества следует искать в каких-то специфических свойствах сегнетоэлектриков, в особенности их кристаллической структуры, которые обеспечивают как большую начальную ϵ , так и сохранение остаточного дипольного момента; обычные же полярные диэлектрики не обнаруживают явлений сегнетоэлектричества.

§ 3. Анализ эффективного поля в изотропном полярном диэлектрике по Онзагеру

На основании уже отмеченных соображений Онзагер⁷ подвергает анализу эффективное поле Дебая, показывая, что только часть его играет роль в ориентации диполей. При этом Онзагер трактует молекулу как полость радиуса a , определяемого из условия $\frac{4\pi}{3} a^3 = v$, где v — объем, приходящийся на одну молекулу. Окружающие же ее молекулы рассматриваются как сплошная среда с диэлектрической постоянной ϵ , равной макроскопической диэлектрической постоянной данного вещества. В центре сферы, изображающей молекулу, помещается диполь с моментом $\mathbf{m}$, который складывается из собственного постоянного момента μ_0 и момента, индуцированного электрическим полем. Это модельное представление является слабым местом теории Онзагера; в частности, жидкость в непосредственной близости от какой-либо молекулы никак нельзя считать сплошной средой, и локальная диэлектрическая постоянная должна отличаться от макроскопической.

Поэтому теория Онзагера является не вполне строгой. Это обстоятельство впрочем не является существенным.

Сущность теории Онзагера заключается в разложении эффективного поля $\mathbf{E}_e$ на две части по следующей схеме.

Первая часть $\mathbf{G}$ представляет собой поле, которое получилось бы в шаровой полости, содержащей рассматриваемую молекулу, если бы последняя, с ее моментом $\mathbf{m}$, была удалена из этой полости при условии неизменности поля (и поляризации) на большом расстоянии (в непосредственной близости к полости макроскопическое поле должно при этом измениться и, в частности, утратить свою однородность).

Вторая составная часть эффективного поля $\mathbf{R}$ представляет собой то поле, которое обуславливается поляризацией среды при внесении рассматриваемой молекулы в занимаемую ею полость (точнее, ее

момента $\mathbf{m}$ в центр последней). Это поле Онзагер называет «реактивным», так как оно характеризует действие, производимое молекулой на самое себя через посредство окружающей среды. Реактивное поле аналогично полю, создаваемому электрическим зарядом, находящимся над плоской поверхностью металла или диэлектрика благодаря поляризации последнего, которая сводится к эффекту «электрического изображения».

Таким образом, согласно Онзагеру

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R}. \quad (15)$$

Для вычисления $\mathbf{R}$ найдем решение уравнения Лапласа $\nabla^2 \phi = 0$ (где ϕ — потенциал, характеризующий реактивное поле), стремящееся при малых r (т. е. вблизи центра полости) к выражению

$$\phi = \frac{m \cos \theta}{r^2}, \quad (16)$$

соответствующему точечному диполю, и удовлетворяющее граничным условиям

$$\phi_{r=a-0} = \phi_{r=a+0}, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial r}\right)_{r=a-0} = \epsilon \left(\frac{\partial \phi}{\partial r}\right)_{r=a+0}. \quad (17)$$

Это решение выражается формулами

$$\phi = \frac{m \cos \theta}{r^2} - Rr \cos \theta \quad (r < a), \quad (18)$$

$$\phi = \frac{m^* \cos \theta}{\epsilon r^2} \quad (r > a), \quad (19)$$

где вектор

$$\mathbf{m}^* = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{m} \quad (20)$$

может быть определен как «внешний» момент диполя, помещенного в центре сферической полости (с учетом поляризации окружающей среды) и

$$\mathbf{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\mathbf{m}}{a^3}. \quad (21)$$

Определим теперь изменение однородного среднего поля E , обусловленное присутствием сферической полости, которая получается при удалении рассматриваемой молекулы. Математически эта задача совершенно эквивалентна расчету реактивного поля; при этом вместо (16) мы имеем следующее условие для потенциала ϕ , характеризующего это поле,

$$\phi(r, \theta) \rightarrow -Er \cos \theta \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (22)$$

Это условие означает, что вдали от полости среднее поле остается неизменным.

Решение рассматриваемой задачи имеет следующий вид:

$$\psi = -Er \cos \theta - \frac{M}{r^2} \cos \theta \quad \text{при } r > a, \quad (23)$$

$$\psi = -Gr \cos \theta \quad \text{при } r < a, \quad (24)$$

где вектор

$$\mathbf{M} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} a^3 \quad (25)$$

представляет собой электрический момент полости, а вектор

$$\mathbf{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} \quad (26)$$

— результирующее (однородное) поле, возникающее в ней при заданном макроскопическом поле $\mathbf{E}$. Заметим, что

$$\frac{G}{E} = \frac{m^*}{m} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}. \quad (27)$$

Полное поле, действующее на сферическую молекулу в поляризованном диэлектрике, равно, следовательно,

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \mathbf{m}. \quad (28)$$

Поле полости $\mathbf{G}$ по направлению совпадает со средним (макроскопическим) электрическим полем. Среднее по времени или среднее статистическое значение реактивного поля $\mathbf{R}$ также совпадает по направлению с $\mathbf{E}$, т. е. с направлением преимущественной ориентации диполей. В теории Дебая молчаливо принимается, что ориентирующее действие определяется средним значением полного поля, действующего на молекулу:

$$\bar{\mathbf{E}}_e = \mathbf{G} + \bar{\mathbf{R}}. \quad (29)$$

Это, однако, неверно. Реактивное поле $\mathbf{R}$ по направлению всегда совпадает с полным моментом молекулы и, следовательно, не может оказывать на него ориентирующего действия, так как вращающий момент, действующий со стороны этого поля на диполь и равный векторному произведению напряженности поля на дипольный момент, равен нулю. Приписывание среднему значению $\bar{\mathbf{R}}$ ориентирующего действия является результатом ошибочного усреднения. В действительности нужно сначала вычислить вращающий момент, а затем уже проводить усреднение; при этом оказывается, что ориентирующее действие производит только поле полости $\mathbf{G}$.

Изложенное относится к изотропным диэлектрикам — жидкостям. В анизотропном теле (кристалле) поле $\mathbf{R}$, вообще говоря, не совпадает по направлению с $\mathbf{m}$; следовательно, оказываемый им на диполь вращающий момент не равен нулю.

Полный дипольный момент молекулы $\mathbf{m}$ складывается из постоянного дипольного момента $\vec{\mu}_0$ и момента, образующегося за счет упругой поляризации эффективным полем E_e ,

$$\mathbf{m} = \mu_0 \mathbf{u} + \alpha \mathbf{E}_e.$$

Здесь $\mathbf{u}$ — единичный вектор, характеризующий направление, в котором ориентирован момент μ_0 . Подставляя в предыдущую формулу выражение (28) для E_e , получаем

$$\left[1 - \frac{2(\varepsilon - 1)\alpha}{(2\varepsilon + 1)a^3} \right] \mathbf{m} = \mu_0 \mathbf{u} + \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \alpha \mathbf{E}. \quad (30)$$

Для удобства расчета введем показатель преломления данного вещества n . Можно считать, что преломление световых лучей обусловливается только упругой частью поляризации, так как постоянные диполи не успевают ориентироваться в электрическом поле с частотой световых волн. Величина n^2 представляет собой упругую долю ε , связанную с поляризуемостью α уравнением Клаузиуса — Мосотти (4), которое может быть переписано в виде:

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3, \quad (31)$$

где a — радиус молекулы (т. е. заполняемой ею полости).

Подставляя (31) в (30), получаем

$$\mathbf{m} = \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + n^2)} \mu_0 \mathbf{u} + \frac{\varepsilon(n^2 - 1)}{2\varepsilon + n^2} a^3 \mathbf{E} = \mu_{\bullet} \mathbf{u} + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \alpha \mathbf{E}. \quad (32)$$

Эффективное поле, определяющее упругую поляризацию, получим по Онзагера подстановкой (32) в (28):

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{E} + \mathbf{I} = \left[1 + \frac{n^2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + n^2} \right] \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu_0}{a^3} \mathbf{u}. \quad (33)$$

Поле $\mathbf{I}$ по аналогии с полем Лоренца можно назвать полем Онзагера. В случае неполярной жидкости ($\mu_0 = 0$ и $\varepsilon = n^2$) формула (33) сводится к

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{E} + \frac{E(\varepsilon - 1)}{3} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}, \quad (34)$$

что совпадает с формулой Лоренца (6), если заменить в ней $4\pi P$ через $(\varepsilon - 1)E^1$.

Производимое Дебаем распространение формулы Лоренца на ориентационную часть приводит, таким образом, к преувеличенному значению эффективного поля, обуславливающего ориентацию (согласно Дебаю при $\varepsilon \rightarrow \infty$ и $E_e \rightarrow \infty$). Устранение этой ошибки означает вместе с тем устранение возможности сегнетоэлектрических явлений для обычных полярных жидкостей.

§ 4. Статистическая теория Онзагера

Чтобы рассчитать ориентационную часть поляризации, требуется определить эффективную энергию взаимодействия между молекулами и полем. Как уже было отмечено выше, для этого следует рассмотреть

¹⁾ Это обстоятельство было отмечено Е. В. Кувшинским.

ориентирующую пару сил для каждого направления $\mathbf{u}$. Момент этой пары равен

$$\mathbf{M} = [\mathbf{E}, \mathbf{m}] = [\mathbf{G}, \mathbf{m}] = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} [\mathbf{E}, \mathbf{m}], \quad (35)$$

откуда на основании (32) получаем

$$\mathbf{M} = \mu [\mathbf{G}, \mathbf{u}] = \mu^* [\mathbf{E}, \mathbf{u}]. \quad (36)$$

Здесь введены обозначения:

$$\mu = \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + n^2)} \mu_0, \quad (37)$$

$$\mu^* = \mu \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} = \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \mu_0. \quad (38)$$

Величина μ представляет собой сумму собственного момента молекулы μ_0 и момента, создаваемого упругой поляризацией в реактивном поле. По направлению он всегда совпадает с μ_0 ; поэтому действие реактивного поля сводится к увеличению собственного момента молекулы $\vec{\mu}_0$ до значения $\vec{\mu}$; μ^* представляет собой эффективный дипольный момент, характеризующий действие молекулы вне занимаемой ею сферы; отношение его к $\vec{\mu}$ равно отношению поля полости $\mathbf{G}$ к среднему полю в диэлектрике $\mathbf{E}$. Во избежание путаницы отметим еще, что полный момент молекулы $\mathbf{m}$ (в отличие от $\vec{\mu}$) включает не только упругую поляризацию, обусловленную реактивным полем $\mathbf{R}$, но также и упругую поляризацию, создаваемую полем полости $\mathbf{G}$.

Из (36) получаем $M = \mu^* E \sin \theta$, где θ — угол между направлением среднего поля $\mathbf{E}$ и направлением ~~молекулы~~ диполя $\mathbf{u}$.

Вращающий момент связан с эффективной энергией взаимодействия W соотношением $\frac{\partial W}{\partial \theta} = M$. Отсюда получаем

$$W = -\mu^* E \cos \theta. \quad (39)$$

Средняя ориентация молекул в поле определяется формулой Больцмана

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\iint \cos \theta e^{-\frac{W}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi}{\iint e^{-\frac{W}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi}.$$

Если произвести интегрирование, то получается хорошо известная функция Ланжевена:

$$\overline{\cos \theta} = L\left(\frac{\mu^* E}{kT}\right) = \operatorname{ctgh}\left(\frac{\mu^* E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu^* E}. \quad (40)$$

Для слабого поля E можно ограничиться первым членом разложения L в ряд:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\mu^* E}{3kT}. \quad (41)$$

В этом случае поляризация на единицу объема оказывается равной

$$P = N\bar{m} = N \left[\frac{\mu\mu^*}{3kT} + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} a \right] E. \quad (42)$$

Пользуясь полученными выражениями для поляризации, можно вывести уравнения, аналогичные уравнениям Дебая (11) и (14), но уже с правильным учетом сил, ориентирующих молекулярные диполи.

В случае чистой жидкости можно считать, что молекулы занимают весь объем диэлектрика, и положить

$$N \cdot \frac{4\pi a^3}{3} = 1. \quad (43)$$

Это, строго говоря, означает, что мы приняли за a (радиус полости) не радиус самой молекулы, но радиус сферы, объем которой равен объему диэлектрика, приходящемуся на долю каждой молекулы (ср. начало § 3).

Из (43) имеем

$$4\pi N(n^2 + 2)a = 4\pi N(n^2 - 1)a^3 = 3n^2 - 1. \quad (44)$$

Формулы (10), (42) и (44) дают

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N \frac{\mu\mu^*}{3kT} + \frac{3\varepsilon(n^2 - 1)}{2\varepsilon + n^2}$$

или

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - n^2)}{2\varepsilon + n^2} = 4\pi N \frac{\mu\mu^*}{3kT}. \quad (45)$$

Принимая во внимание (37) и (38), получаем из (45) окончательную формулу Онзагера для диэлектрической постоянной чистых полярных жидкостей:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N\mu_0^2}{9kT}. \quad (46)$$

Рассмотрим, какой вид принимает формула (46) в двух крайних случаях: когда ε велико и когда оно мало отличается от n^2 , т. е. когда поляризация диэлектрика в основном обусловлена упругой поляризацией молекул.

Если $\varepsilon \gg n^2$, то

$$\varepsilon \approx \frac{4\pi N\mu_0^2}{9kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{2}. \quad (47)$$

Это уравнение не дает никакой точки Кюри и вовсе не похоже по своей форме на уравнение Клаузиуса—Мосотти.

С другой стороны, если $\varepsilon - n^2 \ll n^2$, уравнение (46) принимает форму, сходную с уравнением Клаузиуса—Мосотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3\varepsilon(n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{4\pi N\mu_0^2}{9kT}. \quad (48)$$

Отсюда следует, что в случае слабополярных жидкостей теория Онзагера мало отличается от старой теории Лоренца—Дебая.

Онзагер ограничивается формулой, содержащей лишь первый член ориентационной части поляризации, т. е. не учитывает эффекта насыщения, что справедливо лишь для слабых полей. Формула (42), однако, легко может быть обобщена для каких угодно полей и заменена точной формулой

$$\mathbf{P} = N \left[\frac{\mu}{E} L \left(\frac{\mu^* E}{kT} \right) + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \alpha \right] \mathbf{E}. \quad (49)$$

Ограничиваясь при учете эффекта насыщения вторым членом разложения L в ряд (он будет третьего порядка относительно $\frac{\mu^* E}{kT}$), получаем

$$\mathbf{P} = N \left[\frac{\mu \mu^*}{3kT} - \frac{\mu \mu^{*3} E^2}{45(kT)^3} + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \alpha \right] \mathbf{E}. \quad (50)$$

Формула (46) при точном учете насыщения заменяется следующей:

$$\frac{\varepsilon - n^2}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \mu_0}{3kTE} L \left[\frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \frac{\mu_0 E}{kT} \right], \quad (51)$$

а если ограничиться при этом лишь членом третьего порядка,

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{(n^2 + 2)^2 \varepsilon} = \frac{4\pi N \mu_0^2}{9kT} \left\{ 1 - \frac{1}{15} \left[\frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \frac{\mu_0 E}{kT} \right]^2 \right\}. \quad (52)$$

Рассмотрим теперь случай смеси нескольких полярных или неполярных жидкостей. Допустим, что смесь содержит в единице объема N_i молекул каждого сорта, имеющих сферическую форму с радиусами a_i , поляризуемостями α_i и постоянными дипольными моментами μ_{0i} .

Вводим показатель преломления n_i отдельно для каждого компонента смеси посредством соотношения

$$\alpha_i = \frac{a_i^3 (n_i^2 - 1)}{n_i^2 + 2}. \quad (53)$$

Обозначим через ϑ_i долю единичного объема, приходящуюся на i -ую компоненту. Аналогично (43) можно написать

$$\vartheta_i = N_i \frac{4\pi a_i^3}{3}. \quad (54)$$

Из (10), (42) и (54) получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon - 1 &= 4\pi \sum N_i \left[\frac{\varepsilon(n_i^2 + 2)}{\varepsilon + n_i^2} \alpha_i + \frac{\mu_i \mu_i^*}{3kT} \right] = \\ &= \sum \vartheta_i \frac{3\varepsilon(n_i^2 - 1)}{n_i^2 + 2\varepsilon} + 4\pi \sum N_i \frac{\mu_i \mu_i^*}{3kT}. \end{aligned} \quad (55)$$

Используя тождество

$$3\varepsilon(n_i^2 - 1) = (2\varepsilon + n_i^2)(\varepsilon - 1) - (2\varepsilon + 1)(\varepsilon - n_i^2),$$

преобразуем (55) к виду:

$$(1 - \sum \vartheta_i)(\epsilon - 1) + (2\epsilon + 1) \sum \frac{\vartheta_i (\epsilon - n_i^2)}{2\epsilon + n_i^2} = 4\pi \frac{\sum N_i \mu_i^{*2}}{3kT}. \quad (56)$$

Учитывая, что

$$\sum \vartheta_i = 1, \quad (57)$$

и принимая во внимание (37) и (38), переписываем (56) в виде:

$$\sum \vartheta_i \frac{(\epsilon - n_i^2) 3\epsilon}{2\epsilon + n_i^2} = 4\pi \sum \frac{N_i \mu_i^{*2}}{3kT}. \quad (58)$$

Если $\epsilon \gg n_i^2$, то, используя еще раз соотношение (38), получаем из (58)

$$\epsilon = \sum \frac{(n_i^2 + 2)^2}{1} \cdot \frac{4\pi}{3} N_i \frac{\mu_{0i}^2}{3kT} + O(n^2). \quad (59)$$

В заключение следует отметить, что, несмотря на сделанные приближения и принятую неточную модель молекулы, теория Онзагера в большинстве случаев хорошо совпадает с экспериментальными данными. Только для резко полярных жидких диэлектриков наблюдаются значительные расхождения, а именно, теория дает слишком малые значения для диэлектрической постоянной. Так, например, в случае воды, если принять, что постоянный дипольный момент молекулы имеет то же значение, как и для водяного пара, получается $\epsilon = 31$ вместо экспериментального значения $\epsilon = 81$.

Теория Онзагера устранила принципиальную трудность, связанную с отсутствием сегнетоэлектрических свойств у полярных жидкостей, но все же не разрешила всех противоречий старой теории Дебая с экспериментальными данными, поэтому требуется дальнейшее ее усовершенствование, учет еще каких-то других обстоятельств, не принятых во внимание Онзагером.

II. НОВАЯ ТЕОРИЯ ДЕБАЯ

✓ § 5. Затруднения старой теории Дебая и идея локального поля

В применении к сильно полярным жидкостям с большой диэлектрической постоянной старая теория Дебая натолкнулась на ряд трудностей. Следует прежде всего отметить тот факт, что если из экспериментальных значений диэлектрической постоянной одного и того же вещества в жидком и газообразном состоянии определить по формулам теории Дебая собственные дипольные моменты молекул, то в жидком состоянии они оказываются значительно (в 2—3 раза) меньшими, чем в газообразном. Так, например, в случае паров воды дипольный момент равен $\mu_0 = 1,84 \cdot 10^{-18}$, тогда как жидкой воде с диэлектрической постоянной $\epsilon = 81$ по теории Дебая соответствует значение $\mu_0 = 0,9 \cdot 10^{-18}$.

Это расхождение пытались объяснить тем, что в жидкости диполи образуют «астатические пары» из двух противоположно направленных и жестко сцепленных диполей, что и приводит к уменьшению среднего эффективного дипольного момента молекул.

Однако, имеется другое внутреннее противоречие дебаевской теории поляризации жидкостей, которое не может быть объяснено с помощью этой гипотезы. А именно, значения дипольного момента, определенные из линейного члена теории Дебая (учитывающего поляризацию в слабых полях) и кубического члена (характеризующего эффект насыщения), также оказываются совершенно различными.

В заметке, опубликованной в 1935 г.^{8,9}, Дебай высказал мысль, что причина этих противоречий коренится в неправильном представлении о характере теплового движения молекул в жидкостях.

Ранее предполагалось, что в жидкости, так же как и в газе, молекулы могут вращаться совершенно свободно. Это представление не соответствует действительности, так как в жидкости молекулы расположены вплотную друг к другу и должны оказывать друг на друга воздействие, затрудняющее их свободное вращение.

Таким образом, характер вращения молекул в жидкости должен быть иной, чем в газе. Естественно себе представить, что свободное вращение должно замениться в этом случае вращательными качаниями молекул около беспорядочно распределенных ориентаций равновесия, меняющихся от времени до времени для каждой молекулы. Такое представление совершенно подобно развитому ранее Я. И. Френкелем для поступательного движения частиц в жидкости¹⁰. Это поступательное движение рассматривается как колебание вокруг положения равновесия, которое остается неизменным в течение некоторого промежутка времени τ (время релаксации) и затем смещается на малый отрезок δ . При отсутствии внешних сил это смещение происходит одинаково часто во всех направлениях, обуславливая род диффузионного или броуновского движения молекул.

Время, в течение которого молекула колеблется около неизменного положения τ , связано с периодом колебаний τ_0 соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$$

где U — энергия активации для перехода от одного положения равновесия к соседнему. Совершенно аналогичная картина должна наблюдаться и в случае вращательного движения молекул, с той лишь разницей, что при этом возможны скачкообразные повороты молекул на значительные углы при переходе от одной равновесной ориентации к другой (см. ниже).

Дебай^{8,9,11} предложил учесть это взаимодействие молекул дипольной жидкости, препятствующее их свободному вращению, путем введения некоторого локального электрического поля, действующего на каждую из молекул со стороны ее соседей помимо усредненного эффективного поля E_e . Величина и направление локального поля определяются случайной ориентацией соседей данной молекулы. Будем, однако, считать, что по своей величине локальное поле вез-

де одинаково; это допустимо, поскольку нас в конце концов интересуют лишь макроскопические величины, а при усреднении по большому числу молекул отклонения величины локального поля для отдельных молекул в ту и другую сторону взаимно компенсируются и играет роль только среднее значение его.

Нужно сказать, что эта средняя величина локального поля F в теории Дебая не вычисляется непосредственно, но определяется из сравнения результатов теории с экспериментальными данными.

Поскольку локальное поле обуславливается в основном соседними молекулами, оно по порядку величины может быть оценено как поле точечного диполя на расстоянии, равном среднему расстоянию между соседними молекулами в жидкости. Для большинства полярных веществ дипольный момент имеет порядок величины 10^{-18} CGS; расстояние между молекулами можно принять равным 10^{-8} см. При этих условиях локальное поле оказывается порядка 10^8 В/см, т. е. оно много больше внешних электрических полей, которые можно практически приложить к диэлектрику.

Влияние локального поля определяется, однако, не отношением его к внешнему (или к среднему) полю в диэлектрике, но отношением потенциальной энергии диполя в этом поле μF к энергии теплового движения kT , которое стремится нарушить ориентацию диполей в локальном поле. С этой точки зрения влияние локального поля начинает сказываться при обычных температурах лишь в том случае, если напряженность его достигает или превышает 10^7 В/см, тогда как при $F = 10^6$ В/см оно не играет никакой роли (т. е. практически не препятствует свободному вращению молекул). Как величина, так и направление локального поля, действующего на каждую молекулу, скачкообразно меняются с течением времени при скачкообразном изменении положения или ориентации соседних молекул. Однако, для наших расчетов это обстоятельство оказывается несущественным. Действительно, при усреднении по большому числу молекул изменения локального поля с течением времени по величине и направлению у различных молекул взаимно компенсируются. В случае постоянного внешнего поля можно считать поэтому, что локальное поле в месте нахождения каждой молекулы остается постоянным по величине и направлению.

Всевозможные направления локального поля в любой точке мы будем считать равновероятными. Чтобы показать справедливость этого независимо от наличия внешнего поля E_0 и среднего поля в диэлектрике E , необходимо уяснить себе принципиальную разницу между локальным полем Дебая F и той частью эффективного поля E_e , которая создается за счет средней ориентации постоянных диполей диэлектрика. В создании поля F принимают участие случайно ориентированные диполи, поэтому направление его различно в различных точках пространства; при расчете же поля E_e принимается во внимание среднее значение проекции момента диполя на направление E_e , обусловленное наличием внешнего поля E_0 , причем в случае однородного среднего поля направление E_e одинаково во всех точках. Преимущественная ориентация молекул целиком учиты-

вается полем E_e , поле же F определяет случайные отклонения ориентации молекул от средней, ввиду чего все направления его могут считаться равновероятными.

§ 6. Вывод формулы Дебая ¹⁾

Рассмотрим в жидком диэлектрике диполь μ , на который действует эффективное поле E_e и направленное под некоторым углом θ к нему локальное поле F (рис. 2). Диполь ориентируется в суммарном поле $F' = E_e + F$. Средняя проекция диполя на направление F' определяется точно так же, как если бы F' было эффективным полем, действующим на молекулу. При наличии теплового движения молекул, как и выше, эта проекция определяется функцией Ланжевена:

$$\bar{\mu}_{F'} = \mu L \left(\frac{\mu F'}{kT} \right). \quad (60)$$

Нас интересует, однако, средняя проекция дипольного момента на направление среднего поля E , т. е. эффективного поля E_e . Ее получим, проектируя $\bar{\mu}_{F'}$ на E_e и усредняя по всем возможным направлениям F :

Рис. 2

$$\bar{\mu}_E = \overline{\bar{\mu}_{F'} \cos \theta'} = \mu L \left(\frac{\mu F'}{kT} \right) \cos \theta'. \quad (61)$$

При усреднении следует считать все направления F (но не F' !) равновероятными, т. е. dN пропорционально $\sin \theta d\theta$.

Из рис. 2 имеем

$$F' = (F^2 + E_e^2 + 2E_e F \cos \theta)^{\frac{1}{2}}. \quad (62)$$

Условие равенства вращающих моментов, действующих на равновесно ориентированный диполь со стороны полей F и E_e , выражается уравнением

$$E_e \sin \theta' = F \sin \varphi, \quad (63)$$

причем

$$\cos \theta' = \cos \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi. \quad (64)$$

Как уже отмечалось выше, $E_e \ll F$; поэтому все выражения можно разложить по степеням отношения $\frac{E_e}{F}$.

Чтобы лучше уяснить себе идею вывода, произведем сначала расчет с точностью до членов первого порядка относительно $\frac{E_e}{F}$. В этом приближении из (63) и (64) имеем

$$\left. \begin{aligned} \sin \varphi &\approx \frac{E_e}{F} \sin \theta; \quad \cos \varphi = 1, \\ \cos \theta' &= \cos \theta + \frac{E_e}{F} \sin^2 \theta \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

¹⁾ Мы даем ниже подробный вывод этой формулы, так как он никем, в том числе и самим Дебаем, нигде не был опубликован.

и далее из (62):

$$F' \approx F \left(1 + \frac{E_e}{F} \cos \theta \right). \quad (66)$$

Введем обозначения:

$$a'_0 = \frac{\mu F}{kT}; \quad a = \frac{\mu F'}{kT}. \quad (67)$$

Разлагаем функцию Ланжевена в ряд по степеням $\frac{E_e}{F}$.

$$L(a) = L \left[a_0 \left(1 + \frac{E_e}{F} \cos \theta \right) \right] = L_0 + \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \frac{E_e}{F} \cos \theta, \quad (68)$$

где

$$L_0 = L(a_0) \quad \text{и} \quad \left(\frac{dL}{da} \right)_0 = \frac{dL_0}{da_0}.$$

Подставляя (65) и (68) в (61), получаем

$$\overline{L \cos \theta'} = L_0 \overline{\frac{E_e}{F} \sin^2 \theta} + \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \overline{\frac{E_e}{F} \cos^2 \theta}. \quad (69)$$

Все остальные члены либо пропадут при усреднении, либо будут более высокого порядка малости.

Так как $L(a) = \operatorname{ctgh} a - \frac{1}{a}$, то

$$\frac{dL}{da} = 1 - \frac{2L}{a} - L^2. \quad (70)$$

При равной вероятности всех направлений

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{2}{3} \quad (71)$$

и

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}. \quad (72)$$

Подставляя (70), (71) и (72) в (69), получаем

$$\overline{L \cos \theta'} = \frac{E_e}{3F} \left[2L_0 + a_0 \left(1 - \frac{2L_0}{a_0} - L_0^2 \right) \right] = \frac{E_e a_0}{3F} (1 - L_0^2)$$

или на основании (61) и (67)

$$\overline{\mu_E} = \frac{\mu^2 E_e}{3kT} (1 - L_0^2); \quad L_0 = L \left(\frac{\mu F}{kT} \right). \quad (73)$$

Мы видим, что при учете локального поля обычное выражение для средней проекции дипольного момента на направление поля умножается на множитель $1 - L^2$. Это и есть поправка Дебая для линейного члена в выражении ориентационной поляризации. Так как $(1 - L^2) < 1$, то локальное поле уменьшает ориентационную поляризацию жидкости, и притом тем сильнее, чем больше отношение $\frac{\mu F}{kT}$. С точки зрения старой теории Дебая этот результат соответствует уменьшению дипольного момента молекул жидкости по сравнению с дипольным моментом тех же молекул в газообразном состоянии согласно соотношению

$$\mu_{\text{жидк}} = \mu_{\text{газ}} \sqrt{1 - L^2}.$$

Произведем тот же расчет с точностью до величин следующего (третьего) порядка малости относительно $\frac{E_e}{F}$. Из (63) имеем:

$$\left. \begin{aligned} \sin \varphi &\approx \frac{E_e}{F} \sin \theta - \left(\frac{E_e}{F}\right)^2 \sin \theta \cos \theta + \\ &\quad + \left(\frac{E_e}{F}\right)^3 \sin \theta \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right), \\ \cos \varphi &= 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{E_e}{F}\right)^2 \sin^2 \theta, \\ \cos \theta' &= \cos \theta + \frac{E_e}{F} \sin^2 \theta - \left(\frac{E_e}{F}\right)^2 \left(\sin \theta \cos \theta + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right) \cos \theta + \\ &\quad \left. + \left(\frac{E_e}{F}\right)^3 \sin^2 \theta \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta\right). \right\} \quad (74) \end{aligned}$$

Из (62) имеем далее

$$F' \approx F \left(1 + \frac{E_e}{F} \cos \theta + \frac{E_e^2}{2F^2} \sin^2 \theta - \frac{E_e^3}{F^3} \cos \theta \sin^2 \theta \right). \quad (75)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} L \left[a_0 \left(1 + \frac{E_e}{F} \cos \theta + \frac{E_e^2}{2F^2} \sin^2 \theta - \frac{E_e^3}{2F^3} \cos \theta \sin^2 \theta \right) \right] = \\ = L_0 + \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \frac{E_e}{F} \cos \theta + \left(\frac{E_e}{F} \right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 L}{da^2} \right)_0 a_0^2 \cos^2 \theta + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \sin^2 \theta \right] + \left(\frac{E_e}{F} \right)^3 \left[-\frac{9}{2} \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \cos \theta \sin^2 \theta + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 L}{da^2} \right)_0 a_0^2 \cos \theta \sin^2 \theta + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 L}{da^3} \right)_0 a_0^3 \cos^3 \theta \right]. \quad (76) \end{aligned}$$

Подставляя (74) и (76) в (61), получаем:

$$\begin{aligned} \overline{L \cos \theta'} &= L_0 \left[\frac{E_e}{F} \overline{\sin^2 \theta} - \frac{E_e^2}{F^2} \overline{\sin^2 \theta \cos \theta} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{E_e^3}{F^3} \overline{\sin^2 \theta \left(2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right)} \right] + \frac{E_e}{F} a_0 \left(\frac{dL}{da} \right)_0 \left[\overline{\cos^2 \theta} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{E_e}{F} \overline{\sin^2 \theta \cos \theta} - \frac{3}{2} \frac{E_e^2}{F^2} \overline{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} \right] + \\ &\quad + \left(\frac{E_e}{F} \right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 L}{da^2} \right)_0 a_0^2 \left(\overline{\cos^3 \theta} + \frac{E_e}{F} \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \left(\overline{\sin^2 \theta \cos \theta} + \frac{E_e}{F} \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} \right) \right] + \\ &\quad + \left(\frac{E_e}{F} \right)^3 \left[-\left(\frac{dL}{da} \right)_0 a_0 \cdot \frac{9}{2} \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \left(\frac{d^2 L}{da^2} \right)_0 a_0^2 \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 L}{da^3} \right)_0 a_0^3 \overline{\cos^4 \theta} \right]. \quad (77) \end{aligned}$$

Черта всюду означает усреднение по всем направлениям (в предположении их равной вероятности).

Так как

$$\left. \begin{aligned} \overline{\sin^2 \theta \cos \theta} &= 0; \quad \overline{\cos^3 \theta} = 0, \\ \overline{\cos^4 \theta} &= \frac{1}{5}; \quad \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} = \frac{2}{15}; \quad \overline{\sin^4 \theta} = \frac{8}{15} \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

и далее

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 L}{da^2} &= 2L^3 + \frac{6}{a} L^2 + \left(\frac{6}{a^2} - 2 \right) L - \frac{2}{a}, \\ \frac{d^3 L}{da^3} &= -6L^4 - \frac{24}{a} L^3 + \left(8 - \frac{36}{a^2} \right) L^2 + \\ &\quad + \left(\frac{16}{a} - \frac{24}{a^3} \right) L + \frac{8}{a^2} - 2, \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

то, подставляя (70), (71), (72), (78) и (79) в (77), получаем после ряда упрощений

$$\begin{aligned} \overline{L \cos \theta'} &= \frac{E_e a}{F} \frac{1}{3} (1 - L^2) - \left(\frac{E_e}{F} \right)^3 \left(\frac{a^3}{5} L^4 - \frac{4}{15} a^3 L^3 + \frac{1}{15} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{8}{15} a^2 L^3 - \frac{4}{15} a^2 L + \frac{2}{15} a L^2 \right). \end{aligned}$$

Если учесть (61) и (67), то из последнего выражения вытекает формула Дебая с учетом эффекта насыщения:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu E_e}{3kT} R(a) - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu E_e}{kT} \right) R^*(a), \quad (80)$$

где R и R^* — поправочные множители Дебая:

$$R = 1 - L^2(a) \quad (81)$$

и

$$R^*(a) = 3 \left[(1 - 4L^2 + 3L^4) + 4 \frac{L}{a} (2L^2 - 1) + 6 \frac{L^2}{a^2} \right], \quad (82)$$

$$a = \frac{\mu F}{kT}. \quad (83)$$

При малых a множители R и R^* стремятся к единице, причем формула (80) сводится к соответствующей формуле старой теории Дебая.

Чтобы оценить значения поправочных множителей Дебая, сравним относительное уменьшение $-\Delta\epsilon$ диэлектрической постоянной ϵ за счет второго члена (насыщения), вычисленное теоретически и определенное экспериментально. Из формулы (80) легко вывести, так же как это делается в старой теории Дебая:

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = -\frac{4\pi}{15} N \frac{\mu^4}{k^3 T^3} \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^4 R^*(a) E^2. \quad (84)$$

Если положить здесь $R^* = 1$, что соответствует старой теории, не учитывавшей локального поля, то для воды при $E = 10^5$ В/см получается $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = -3,87$. Экспериментально же найдено при том же поле $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = -1,1 \cdot 10^{-3}$, т. е. расхождение в три с половиной тысячи раз.

Формула (84) дает значение $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$, совпадающее с опытом, если взять $a=10$. Это же значение для a получается из экспериментов со слабыми полями, если моменты молекул воды считать одинаковыми в жидком и в газообразном состоянии. Таким образом, оба отмеченных выше противоречия старой теории исчезают.

§ 7. Упрощенная форма теории Дебая и исправление ее в духе теории Онзагера

Приведем упрощенную форму теории Дебая, пригодную в случае малости kT по сравнению с $\mu F l^2$. Последнее условие имеет место для сильно полярных диэлектриков, например, для воды. При этом можно в первом приближении вовсе пренебречь тепловыми вращательными колебаниями диполей и считать, что все диполи устанавливаются вдоль результирующего поля $\mathbf{F}'$ (рис. 2). Произведем расчет с точностью до первого порядка относительно величины $\frac{E_e}{F}$. При этом на основании (65) среднее значение проекции дипольного момента на направление $\mathbf{E}_e$ (при усреднении по всем возможным направлениям локального поля $\mathbf{F}$) оказывается равным

$$\bar{\mu}_E = \mu \overline{\cos \theta'} = \frac{2}{3} \mu \frac{E_e}{F}. \quad (85)$$

Эта формула является приближением к формуле Дебая (73) при $\mu F \gg kT$. Действительно, в этом случае можно заменить $1 - L^2$ через $\frac{2kT}{\mu F}$, и (73) переходит в (85).

Полученный результат можно рассматривать как доказательство того, что теория Дебая приписывает локальному полю чисто статический эффект, не учитывая характерные для жидкости скачкообразные изменения равновесных ориентаций отдельных молекул с течением времени.

Учтем теперь тепловые качания молекул. Обозначим через δ угол между $\mathbf{F}'$ и моментом $\vec{\mu}$ колеблющегося диполя. Проекция $\vec{\mu}$ на направление $\mathbf{E}$ равна

$$\mu \cos(\theta' - \delta) = \mu (\cos \theta' \cos \delta + \sin \theta' \sin \delta).$$

Статистическое среднее $\sin \delta$ равно нулю, тогда как для малых тепловых колебаний (при достаточно низких температурах) имеем $\cos \delta = 1 - \frac{\delta^2}{2}$. Так как выражение $\mu F' (1 - \cos \delta) \approx \mu F' \frac{\delta^2}{2}$ представляет собой соответствующую потенциальную энергию, статистическое среднее которой для двухмерного осциллятора равно kT , пренебрегая различием между F и F' , получаем

$$\frac{\delta^2}{2} = \frac{kT}{\mu F'}$$

или, пользуясь (65),

$$\bar{\mu}_E = \mu \overline{\cos \theta' \cos \delta} = \frac{2}{3} \frac{E_e}{F} \left(1 - \frac{kT}{\mu F} \right). \quad (86)$$

Эта формула также является аппроксимацией формулы Дебая (73), но для более высоких температур.

В теории Дебая молчаливо предполагается, что эффективное поле, действующее на молекулу, есть поле Лоренца $E + \frac{4\pi}{3}P$, т. е. вовсе не принимаются во внимание изложенные в предыдущем разделе соображения Онзагера¹⁾. С другой стороны, в теории Онзагера не учитывается локальное поле Дебая. Представляется естественным объединить обе теории путем замены лоренцова поля $E_e = E + \frac{4\pi}{3}P$ теории Дебая полем полости Онзагера G и собственного дипольного момента молекулы μ_0 моментом μ , учитывающим влияние реактивного поля.

Все выкладки, сделанные в предыдущем параграфе, остаются при этом в силе. Если сделать расчет в первом приближении, то аналогично (83) получаем

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu^2 G}{3kT} \left[1 - L^2 \left(\frac{\mu F}{kT} \right) \right] = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2 E}{3kT} \left[1 - L^2 \left(\frac{\mu F}{kT} \right) \right]. \quad (87)$$

Здесь под μ следует понимать не собственный дипольный момент молекулы, обозначаемый в теории Онзагера через μ_0 , а собственный момент, увеличенный за счет упругой поляризации в реактивном поле R . Значение μ дается выражением (37).

Если еще учесть упругую поляризацию полем полости G , то получается следующее выражение для поляризации диэлектрика, аналогичное выражению (42), но с дебаевской поправкой на локальное поле:

$$P = N \left\{ \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 - L^2 \left(\frac{\mu F}{kT} \right) \right] + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \alpha \right\} E. \quad (88)$$

Нетрудно скомбинировать теорию Онзагера и Дебая также и при учете эффекта насыщения, характеризующегося кубическим членом в разложении $L \left(\frac{\mu E_e}{kT} \right)$ по степеням $\frac{\mu E_e}{kT}$. Вместо (44) мы получаем

$$P = N \left[\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2}{3kT} R \left(\frac{\mu F}{kT} \right) + \left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right)^3 \frac{\mu E_e^2}{45 (kT)^3} R^* \left(\frac{\mu F}{kT} \right) + \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \alpha \right] E, \quad (89)$$

где поправочные множители Дебая выражаются формулами:

$$R = 1 - L^2;$$

$$R^* = 3 \left[(1 - 4L^2 + 3L^4) + 4L \frac{kT}{\mu F} (2L^2 - 1) + 6L^2 \left(\frac{kT}{\mu F} \right)^2 \right]. \quad (90)$$

Внесем поправку Дебая также в окончательную формулу Онзагера (46) для полярных жидкостей

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N \mu_0^2}{9kT} \left[1 - L^2 \left(\frac{\mu F}{kT} \right) \right]. \quad (91)$$

¹⁾ Несмотря на то, что последние работы Дебая по этому вопросу опубликованы после появления теории Онзагера.

Комбинирование теории Онзагера с теорией локального поля Дебая наталкивается на следующее затруднение. Поправка на локальное поле приводит, как мы уже знаем, к уменьшению вычисленного значения поляризации. Это уменьшение улучшало согласие с опытом в случае старой теории, дающей преувеличенное значение поляризации. Теория же Онзагера в случае воды дает преуменьшенное значение ϵ ; если же присоединить к ней поправку Дебая, то расхождение между теоретическими результатами и экспериментальными данными становится еще большим.

Чтобы получить лучшее совпадение с экспериментальными данными, Пьекара¹³ пытался следующим образом дополнить теорию Дебая: помимо равновероятно ориентированного в пространстве и постоянного по величине локального поля F он вводит дополнительно поле самого ближайшего соседа рассматриваемой молекулы.

Принципиальное отличие этого локального поля второго рода от поля Дебая состоит в том, что оно определяется по величине и направлению ориентацией соседней молекулы, которая считается в этом отношении равноправной с рассматриваемой.

Теория Пьекара является математическим оформлением упомянутой выше гипотезы о соединении диполей в жидкости в пары. Однако, если в случае газа еще имело бы смысл особо учесть поле «соседней» молекулы, с которой рассматриваемая молекула находится в данный момент в процессе соударения, то в случае жидкости, где все молекулы расположены вплотную и все ближайшие соседи молекулы более или менее равноправны, нет смысла выделять поле самой ближней из них.

Утверждение Пьекара, что поле ближайшей молекулы играет большую роль, чем локальное поле, создаваемое остальными соседями, лишено всякого основания; на самом деле поле соседней молекулы должно входить в состав локального поля.

III. ТЕОРИЯ КИРКВУДА

§ 8. Изложение теории Кирквуда

Как уже отмечалось выше, главные недостатки теории Онзагера заключаются в следующем.

1. Онзагер пользуется явно искусственной моделью молекулы. Хотя в некоторых случаях искусственные модели и дают правильные результаты, но все же представляется желательным строить теорию в форме, не зависящей от каких-либо специальных предположений о структуре молекулы.

2. Допускается, что диэлектрическая постоянная среды сохраняет неизменное значение вплоть до самой молекулы, т. е. непосредственное окружение молекулы считается сплошной средой с макроскопической диэлектрической постоянной.

3. Связь молекулы с ее соседями учитывается только реактивным полем R , которое, будучи параллельным направлению дипольного момента рассматриваемой молекулы, нисколько не мешает ее вращению.

В 1939 г. Кирквуд¹⁴ опубликовал теорию, в которой устраняются указанные недостатки теории Онзагера.

Вместо одной молекулы выделим, следуя Кирквуду, некоторый малый образец диэлектрика B , который для простоты будем представлять себе в виде сферы радиуса r_0 . Если r_0 достаточно велико по сравнению с расстояниями между соседними молекулами, то можно с полным правом считать среду вне этой сферы непрерывной и обладающей макроскопической диэлектрической постоянной ϵ .

Примем во внимание одну какую-нибудь молекулу образца B , например, центральную, и предположим, что направление ее момента задано. Тогда остальные молекулы под влиянием взаимодействия как с этой молекулой, так и друг с другом, частично ориентируются, так что полный момент образца $\vec{M}$ оказывается отличным от дипольного момента $\vec{\mu}$ рассматриваемой молекулы.

Приведем математическое изложение теории Кирквуда в слегка упрощенном виде, но пока не добавляя к ней ничего нового.

Средний электрический момент одной молекулы в присутствии поля E может быть разложен по степеням этого поля. Учитывая как ориентационную, так и упругую часть поляризации и удерживая лишь первый член, т. е. пренебрегая насыщением, получаем

$$p = \bar{\mu}_E + aF, \quad (92)$$

где $\bar{\mu}_E$ — средняя проекция собственного момента молекулы на направление поля, а F — среднее эффективное поле в области, занимаемой молекулой.

Для вычисления $\bar{\mu}_E$ рассмотрим большой диэлектрический шар A с объемом v и радиусом R , состоящий из N молекул и помещенный в однородное внешнее поле E_0 . Этот шар не следует смешивать с шаром B , мысленно выделенным нами из диэлектрика. Последний вырезается где-то внутри шара A , представляющего собой весь диэлектрик. Одна из молекул, скажем i -ая, благодаря наличию у нее собственного дипольного момента $\vec{\mu}_i$ индуцирует в шаре A некоторый дипольный момент $\vec{M}_i$. Полный дипольный момент диэлектрика является суммой дипольных моментов всех его молекул

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{\mu}_k. \quad (93)$$

Ввиду линейности эффекта взаимной поляризации можно также написать

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{M}'_k. \quad (94)$$

Благодаря наличию этого дипольного момента шар A обладает во внешнем поле потенциальной энергией — $\vec{M} \cdot \vec{E}_0$. Чтобы получить полную энергию его, сюда следует добавить потенциальную энергию межмолекулярных сил V_N (включающих также и чисто дипольное

взаимодействие молекул). Среднее значение проекции $\bar{\mu}_{iE}$ дипольного момента i -ой молекулы на направление E может быть вычислено при этом по формуле Гиббса:

$$\bar{\mu}_{iE} = \frac{\int \dots \int \mu_{iE} e^{-\frac{V_N - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_0}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{V_N - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_0}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N}, \quad (95)$$

где $d\tau_k$ — элемент конфигурационного пространства k -ой молекулы (характеризующий как ее положение, так и ориентацию).

Разлагая подинтегральную функцию (95) в ряд по степеням E_0 , получаем в первом приближении

$$\bar{\mu}_{iE} = \frac{1}{kT} \overline{\mu_{iE} M_E E_0} + 0(E_0^2), \quad (96)$$

где среднее в правой части относится к случаю отсутствия поля E_0 . В то время как среднее значение проекции момента диполя на направление E в отсутствие поля равно нулю, среднее значение произведения ее на проекцию момента всего образца A отлично от нуля. В самом деле, согласно (94) в состав полного момента диэлектрика входит момент M_i , индуцированный i -ой молекулой. В изотропном теле M_i всегда совпадает по направлению с μ_i и, значит, составляет с направлением E такой же угол θ_i . Отсюда, ввиду равной вероятности всех направлений $\vec{\mu}_i$ при $E=0$, имеем:

$$\overline{\mu_{iE} M_{iE}} = \mu_i \overline{M_i \cos^2 \theta_i} = \frac{1}{3} \mu_i \overline{M_i},$$

где $\overline{M_i}$ обозначает среднее значение момента M_i , рассчитанное при учете энергии взаимодействия молекул V по формуле Гиббса:

$$\overline{M_i} = \frac{\int \dots \int M_i e^{-\frac{V}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{V}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N}.$$

С другой стороны, при $k \neq i$ $\overline{\mu_{iE} M_{kE}} = 0$. На этом основании, опуская значок i (так как $\overline{M_i}$ в сферическом образце не зависит от положения и ориентации молекулы и, значит, все $\overline{M_i}$, так же как и μ_i , одинаковы для всех молекул образца), мы можем написать:

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu \overline{M}}{3kT} E_0. \quad (97)$$

Поле E внутри сферического диэлектрика выражается через внешнее поле E_0 формулой $E = \frac{3}{\epsilon + 2} E_0$, аналогичной формуле Лоренца. Таким образом, предыдущая формула может быть переписана в виде

$$\bar{\mu}_E = \frac{\epsilon + 2}{3} \frac{\mu \overline{M}}{3kT} E. \quad (98)$$

Подстановка (98) в (92) дает

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\mu \bar{M}}{3kT} + \frac{3}{\varepsilon + 2} \alpha \frac{F}{E} \right). \quad (99)$$

Полный момент $\bar{M}$ (ориентационный), индуцированный в сферическом диэлектрике A одной из его центральных молекул, отчасти обуславливается зарядами, выделившимися на поверхности шара вследствие его поляризации. Деполяризующее поле, создаваемое этими зарядами, аналогично размагничивающему полю в случае ферромагнитных тел. Если поверхность шара отодвигается в бесконечность ($R \rightarrow \infty$), то деполяризующее поле в конечной (или бесконечной низшего порядка) области r_0 ($\frac{R}{r_0} \rightarrow \infty$) стремится к нулю.

При таких условиях момент $\bar{M}$ шара A сводится к сумме момента $\mathfrak{M}(R, r_0)$ центральной сферической области B радиуса r_0 , погруженной в сплошную среду с диэлектрической постоянной ε , и момента, обусловленного поляризацией этой среды:

$$\bar{M} = \mathfrak{M}(R, r_0) + \int \mathbf{P} dv. \quad (100)$$

Но поляризация диэлектрика равна

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \nabla \phi_i, \quad (101)$$

где ϕ_i — электрический потенциал внутри шара A . Подставляя (101) в (100) и заменяя интегрирование по объему, заключенному между сферами A и B , интегрированием по поверхности этих сфер (согласно теореме Грина), получаем

$$\bar{M} = \mathfrak{M}(R, r_0) - \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int_R \phi_i \mathbf{n} ds + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int_{r_0} \phi_i \mathbf{n} ds, \quad (102)$$

где $\mathbf{n}$ — вектор внешней нормали.

Для потенциала имеем следующее выражение:

$$\phi_i = -\frac{\vec{\mu}^*}{\varepsilon} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}^1|} + \chi \quad (\text{при } r > r_0). \quad (103)$$

Здесь $\vec{\mu}^*$ обозначает «внешний» момент области B с центром в точке $\mathbf{r}^1$, где находится фиксированная молекула, а χ — решение уравнения Лапласа без особых точек:

$$\chi = Br \cos \vartheta, \quad (104)$$

соответствующее однородному полю B .

Заметим, что

$$-\frac{\mu^*}{\varepsilon} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}^1|} \approx \frac{\mu^*}{\varepsilon r^2} \cos \vartheta.$$

Электрический потенциал вне сферы A равен

$$\phi_e = \frac{\bar{M}}{r^2} \cos \vartheta.$$

Здесь ϑ — полярный угол по отношению к оси поляризации. Граничные условия непрерывности ϕ и его нормальной производной на поверхности сферы A , т. е. при $r=R$,

$$\phi_i = \phi_e; \quad \varepsilon \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \Big|_{r=R-0} = \frac{\partial \phi_e}{\partial r} \Big|_{r=R+0}$$

дают:

$$\frac{\mu^*}{\varepsilon} + BR^3 = \bar{M}; \quad -\frac{2\mu^*}{\varepsilon} + BR^3 = -\frac{2\bar{M}}{\varepsilon},$$

откуда

$$\bar{M} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \mu^*; \quad BR^3 = \frac{2}{\varepsilon} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \mu^*. \quad (105)$$

С другой стороны, подставляя (103) и (104) в (102), имеем

$$\bar{M} = \mathfrak{M}(R, r_0) - \frac{2}{3\varepsilon} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \mu^* + 0 \left(\frac{r_0^3}{R^3} \right). \quad (106)$$

Исключая μ^* из этих двух уравнений и полагая $\lim R \rightarrow \infty$ (или $\frac{R}{r_0} \rightarrow \infty$), получаем

$$\bar{M} = M_\infty = \frac{3}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathfrak{M}. \quad (107)$$

Напомним, что вектор $\mathfrak{M}$ представляет собой полный момент макроскопического сферического образца B , обусловленный одной из его молекул, при погружении образца в неограниченную среду ($R = \infty$) с равным значением ε (макроскопическая диэлектрическая постоянная).

Учтем теперь упругую поляризацию. Считая ее относительно малой, Кирквуд отождествляет эффективное поле F в (92) с полем «полости» Онзагера, т. е. полагает

$$F = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E.$$

Таким образом, согласно (10), (92), (97) и (107) получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{3} &= \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} P_0; \\ P_0 &= \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu \mathfrak{M}}{3kT} \right). \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

При $\varepsilon \gg 1$ эта формула может быть заменена приближенной

$$\varepsilon - 1 = \frac{9}{2} P_0. \quad (109)$$

Как и в теории Онзагера, здесь эффективный дипольный момент молекулы в жидкости μ отличается от собственного дипольного момента молекулы μ_0 (определяемого из поляризации того же вещества в газообразном состоянии) благодаря упругой поляризации, обусловленной реактивным полем. Если молекулу предста-

вить по Онзагеру как полый шар с точечным диполем в центре и диэлектрической постоянной $\epsilon=1$, то соотношение между μ и μ_0 дается выражением (37). То же самое выражение получается, если трактовать молекулу как шар с диэлектрической постоянной $\epsilon_0=n^2$.

Теперь остается определить момент макроскопического образца $\mathfrak{M}$.

Если в формуле (98) положить $\mathbf{M}=\vec{\mu}$, т. е. совершенно не учитывать взаимодействия между молекулами, то теория Кирквуда сводится к старой теории Дебая.

Если, с другой стороны, отождествить $\mathfrak{M}$ с $\vec{\mu}^*$, то формула Кирквуда (108) переходит в формулу Онзагера. Физически такое отождествление означает, что учитывается только дипольное взаимодействие между молекулами и принимается, что область макроскопической ϵ простирается до молекулярной поверхности: следовательно, в качестве образца B выбирается одна молекула.

§ 9. Анализ локального поля в теории Кирквуда.

Вычисление диэлектрической постоянной воды

В общем случае произведение $\mu \cdot \mathfrak{M}$ может быть определено формулой

$$\mu \mathfrak{M} = \mu^2 \left[1 + \frac{N}{\mathfrak{V}_0} \iint_{\mathfrak{V}_0} \cos \gamma e^{-\frac{W}{kT}} d\omega dv \right] \quad (110)$$

при условии, что

$$\iint e^{-\frac{W}{kT}} d\omega dv = 1$$

и что вне рассматриваемого сферического образца с объемом $\mathfrak{V}$ диэлектрическая постоянная равна искомому значению ϵ . Здесь γ — угол между дипольным моментом какой-либо молекулы (заключенным в телесном угле $d\omega$) и моментом данной молекулы, W — потенциальная энергия ориентационного взаимодействия этих двух молекул.

Если предположить, что объем $\mathfrak{V}$ содержит только рассматриваемую молекулу и z ее ближайших соседей, то

$$\left. \begin{aligned} \mu \mathfrak{M} &\approx \mu^2 (1 + z \overline{\cos \gamma}); \\ \overline{\cos \gamma} &= \iint \cos \gamma e^{-\frac{W_0}{kT}} d\omega dv, \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

где W_0 — потенциальная энергия взаимодействия между двумя соседними молекулами.

Величина $\overline{\cos \gamma}$ измеряет корреляцию между ориентациями соседних молекул, выражающуюся в затрудненном вращении или в замене свободного вращение вращательными качаниями.

Формула (109) переходит при этом в следующую:

$$\epsilon - 1 = 6\pi N \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} (1 + z \overline{\cos \gamma}) \right]. \quad (112)$$

Эта формула позволяет учесть любого рода корреляцию между ориентациями молекул диэлектрика, т. е. также и недипольные силы. Это обстоятельство является преимуществом теории Кирквуда по сравнению с предыдущими теориями.

Кирквуд, однако, утверждает, что при учете одних дипольных сил его теория сводится к теории Онзагера. Неправильность этого утверждения следует из последней работы самого же Кирквуда¹⁵. В этой работе Кирквуд вычисляет $\overline{\cos \gamma}$ при учете только дипольного взаимодействия между молекулами и получает при четном числе z ближайших соседей

$$\overline{\cos \gamma} = -s^2,$$

где s представляет собой решение уравнения $s = L\left(\frac{z\eta s}{2kT}\right)$, а η обозначает высоту потенциального барьера при повороте двух молекул друг относительно друга.

Если подставить это значение $\overline{\cos \gamma}$ в формулу (112), то она приобретает вид:

$$\epsilon - 1 = 6\pi N \left\{ \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 - L^2\left(\frac{z\eta}{2kT}s\right) \right] \right\}, \quad (113)$$

сходный с нашей формулой (88), которая комбинирует теории Онзагера и Дебая. Если, однако, учесть при этом, что

$$\epsilon - 1 = 4\pi P \quad \text{и} \quad \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \approx \frac{3}{2},$$

то обнаруживается расхождение в члене, представляющем упругую поляризацию. Оно объясняется тем, что в теории Кирквуда эта поляризация учтена неполным образом, а именно, путем отождествления эффективного поля F с полем полости G , тогда как на самом деле она вызывается также и реактивным полем R .

Члены же, выражающие ориентационную поляризацию в обеих формулах, оказываются одинаковыми, если положить

$$2\mu F = z\eta s,$$

где F обозначает локальное поле Дебая. Допущение этого равенства более или менее естественно, так как разность крайних значений потенциальной энергии диполя в локальном поле, т. е. энергии взаимодействия его с соседями — $2\mu F$, должна, по порядку величины, совпадать с произведением числа соседей на высоту потенциального барьера при взаимодействии двух молекул и на среднее значение $\overline{\cos \gamma}$.

Таким образом, теория Кирквуда при учете только дипольного взаимодействия соседних молекул сводится к теории Онзагера, с поправкой на локальное поле Дебая.

Отметим, что последняя работа Кирквуда относится к кристаллам, но, поскольку дело касается взаимодействия соседей, все изло-

женное в настоящем параграфе с тем же правом может быть применено как к кристаллам, так и к жидкостям.

Комбинированная теория Онзагера—Дебая может трактоваться, следовательно, как частный случай теории Кирквуда. Если в одном случае вводится локальное поле, то в другом случае вводится высота потенциального барьера η . Обе эти величины могут быть определены только экспериментально. В этом отношении обе теории равноценны. Однако, теория Кирквуда в принципе является более общей и более точной; в частности, она дает значительно ближе подходящее к экспериментальным данным значение для диэлектрической постоянной воды.

При вычислении последней в качестве примера, иллюстрирующего его теорию, Кирквуд, однако, не использует даваемое формулой (111) статистическое выражение для $\cos \gamma$, а вместо этого считает, что соседние молекулы образуют квазитвердую структуру, т. е. угол γ между диполями является раз навсегда заданным.

Допуская свободное вращение около соседних О—Н-связей, Кирквуд полагает $\cos \gamma = \cos^2 50^\circ \approx 0,41$.

Число ближайших соседей у молекулы воды $z=4$. Подставляя это значение в (111), получаем $\mu M = 2,64 \mu^2$. Четыре соседа при свободном вращении вокруг ОН создают поле, равное в среднем

$E' = 8 \cos^2 50^\circ \frac{\mu}{a^3}$ и направленное параллельно $\vec{\mu}_0$. Таким образом, полный момент равен $\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha E'$, т. е., следовательно,

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 - 3,28 \frac{\alpha}{a^3}}.$$

При $\alpha = 1,5 \text{ \AA}^3$ и радиусе молекулы $a = 3,27 \text{ \AA}$ получаем $\mu = 1,16 \mu_0$ и $\mu M = 3,55 \mu_0^2$. При $\mu_0 = 1,98 \cdot 10^{-18}$ получаем следующее значение для поляризации воды:

$$P_0 = 3,8 + \frac{7,74 \cdot 10^4}{T}, \quad (114)$$

что при 25° дает $\epsilon = 67$. Это значение гораздо ближе к экспериментальному, чем результат, даваемый теорией Онзагера ($\epsilon = 31$).

Если угол между двумя связями О—Н в молекуле воды считать равным не 100° , а 90° , то $\cos \gamma = 0,5$ и $\epsilon = 82$, что совпадает с экспериментальными данными.

Несмотря на это, приведенный расчет ϵ для воды нельзя считать вполне удовлетворительным. Трудно себе представить, каким образом молекула вращается, оставаясь жестко связанной со своими соседями. Каждый сосед должен в свою очередь быть жестко связан с соседними молекулами и т. д. Правильнее было бы вместо жесткой связи ввести потенциальную энергию взаимодействия между соседними молекулами, являющуюся соответствующей функцией угла γ .

Задать эту функцию, однако, невозможно, пока не известен точный характер сил взаимодействия.

IV. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕОРИИ НА БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ СИСТЕМЫ¹⁾

§ 10. Упругая поляризация жидкого диэлектрика с анизотропными молекулами

Изложенный выше в § 1 расчет поляризации диэлектриков выполнен в предположении, что молекулы изотропны и характеризуются скалярной поляризуемостью α . В этом случае при отсутствии собственного момента молекулы направление ее наведенного дипольного момента всегда совпадает с направлением среднего поля, и эффективное поле, действующее на молекулу, может быть отождествлено с лоренцовым. Теория Онзагера здесь ничего нового не дает.

Совершенно иная картина получается в случае анизотропных молекул, поляризуемость которых характеризуется не скаляром α , а симметричным тензором с составляющими α_{ij} .

Возьмем связанную с молекулой систему главных осей x_i тензора поляризуемости с осями $\mathbf{a}_i$. Составляющая индуцированного момента молекулы по одной из этих осей равна

$$p_i = \alpha_{ii} \beta_i E_e, \quad (115)$$

а сам момент

$$\mathbf{p} = \sum_i \alpha_i \beta_i E_e, \quad (116)$$

где α_i — составляющие тензора поляризуемости в главной системе осей, а β_i — направляющие косинусы $\mathbf{E}_e$ в той же системе.

В общем случае $\mathbf{p}$ не совпадает по направлению с $\mathbf{E}_e$; поэтому поле оказывает на молекулу помимо упругого также и ориентирующее действие. Вращательный момент $\mathbf{M} = [\mathbf{p}, \mathbf{E}_e]$ равен нулю только в том случае, если $\mathbf{E}_e$ совпадает по направлению с одной из главных осей поляризации молекулы, причем это положение равновесия является устойчивым только в том случае, если параллельно полю устанавливается ось наибольшей поляризуемости.

Таким образом, если на молекулы кроме электрического поля больше никакие силы не действуют и если можно пренебречь тепловым вращением молекул, они ориентируются так, что ось наибольшей поляризуемости α_i оказывается параллельной среднему полю $\mathbf{E}$. При наличии теплового движения эта ориентация нарушается и, как всегда, распределение ориентаций молекул устанавливается по закону Больцмана $f = e^{-\frac{W}{kT}}$, где W — ориентационная потенциальная энергия молекулы.

К этому случаю ориентации применимы те же соображения Онзагера, что и при ориентации молекул с постоянными диполями.

Ориентирующее действие оказывает не поле Лоренца $\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$, но поле полости $\mathbf{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1}\mathbf{E}$ и реактивное поле $\mathbf{R}$, которое в слу-

¹⁾ Этот раздел является оригинальным и приводимые в нем результаты публикуются впервые.

чае изотропных тел (жидкостей) параллельно результирующему моменту $\mathbf{p}$. Следует заметить, что последнее утверждение является не совсем точным. Наличие среднего поля $\mathbf{E}$ вызывает некоторую ориентацию молекул, поэтому по отношению к дополнительно накладываемому полю диполя диэлектрик является не вполне изотропным, т. е. реактивное поле $\mathbf{R}$, вообще говоря, не в точности совпадает по направлению с $\mathbf{p}$. Однако, в случае изотропных тел (жидкостей) этот эффект более высокого порядка относительно E , и в первом приближении мы им можем пренебречь.

Поляризующим полем является суммарное эффективное поле $\mathbf{E}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R}$. Ввиду анизотропии молекулы дипольный момент, вызванный полем $\mathbf{R}$, не совпадает с ним по направлению, поэтому влияние реактивного поля нельзя сводить к увеличению ориентируемого момента, как в теории Онзагера (замена μ_0 на μ), но необходимо решить совместно с (115) следующее уравнение:

$$\mathbf{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \mathbf{p} \quad (117)$$

для некоторой фиксированной ориентации молекулы, заданной направляющими косинусами γ_i поля $\mathbf{E}$ в системе осей x_i .

Проектируя (117) на ось x_i , помножая на α_i и подставляя выражение (115), получаем

$$p_i = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E \gamma_i \alpha_i + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \alpha_i p_i,$$

откуда

$$p_i = \alpha'_i E \gamma_i, \quad (118)$$

где введено обозначение

$$\alpha'_i = \frac{3\varepsilon \alpha_i a^3}{(2\varepsilon + 1)a^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_i}. \quad (119)$$

α'_i назовем приведенными составляющими тензора поляризуемости.

Далее,

$$W = -\mathbf{G} \cdot \mathbf{p} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E^2 \sum_i \alpha'_i \gamma_i^2. \quad (120)$$

Проекция момента диполя на направление поля $\mathbf{E}$ равна

$$p_E = \sum_i p_i \gamma_i = E \sum_i \alpha'_i \gamma_i^2, \quad (121)$$

а средняя статистическая этой проекции по закону Больцмана

$$\overline{p_E} = \frac{\int \sum_i \alpha'_i \gamma_i^2 e^{A \sum_i \alpha'_i \gamma_i^2} d\Omega}{\int e^{A \sum_i \alpha'_i \gamma_i^2} d\Omega} E, \quad (122)$$

где

$$A = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{E^2}{kT} \quad (123)$$

и $d\Omega$ — элемент телесного угла.

Для упрощения мы рассмотрим тот случай, когда тензор поляризуемости имеет симметрию вращения, т. е. $\alpha_2 = \alpha_3$. Тогда, при

нимая во внимание, что $\sum_i \gamma_i^2 = 1$, мы можем переписать выражение (122) следующим образом:

$$\bar{p}_E = \frac{\int_{-1}^1 [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)] e^{A [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)]} d\gamma_1}{\int_{-1}^1 e^{A [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)]} d\gamma_1} E. \quad (124)$$

Показатель подинтегральной функции весьма мал по сравнению с единицей; поэтому ее можно разложить в ряд и ограничиться одним или двумя членами.

Возьмем нулевое приближение, заменяя показательную функцию единицей, т. е. вовсе пренебрегая ориентацией молекул и считая, что оси x_i различной поляризуемости молекул равномерно распределены по всем направлениям. В этом случае:

$$\bar{p}_E = \frac{E}{2} \int_{-1}^1 [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)] d\gamma_1 = \frac{E}{3} (\alpha'_1 + 2\alpha'_2). \quad (125)$$

В первом приближении, с точностью до величины порядка A , имеем

$$\bar{p}_E = \frac{\int_{-1}^1 [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)] \{1 + A [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)]\} d\gamma_1}{\int_{-1}^1 \{1 + A [\alpha'_1 \gamma_1^2 + \alpha'_2 (1 - \gamma_1^2)]\} d\gamma_1} E.$$

После несложных вычислений получаем

$$\bar{p}_E \approx \frac{E}{3} \left[\alpha'_1 + 2\alpha'_2 + \frac{4A}{15} (\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 \right]$$

или, подставляя сюда (119) и (123),

$$\bar{p}_E = \frac{E}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon a^3 \alpha_1}{(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_1} + \frac{6\varepsilon a^3 \alpha_2}{(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_2} + \right. \\ \left. + \frac{36E^2 \varepsilon^3 a^{12} (2\varepsilon + 1) (\alpha_1 - \alpha_2)^2}{5kT [(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_1]^2 [(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_2]^2} \right\}. \quad (126)$$

Третье слагаемое в правой части этого равенства учитывает эффект ориентации. Отсюда видно, что ориентация увеличивает упругую поляризацию.

Если подставим (126) в (10), то получим уравнение пятой степени для определения диэлектрической постоянной ε , которая в данном случае зависит от температуры и напряженности поля E , в противоположность упругой поляризации изотропных молекул.

Заметим, что изложенная в § 7 упрощенная теория Дебая для очень сильных локальных полей по результатам совершенно эквивалентна теории упругой поляризации диэлектриков с анизотропными молекулами (в нулевом приближении).

Действительно, внешнее поле, параллельное локальному полю F , не дает никакой поляризации молекулы, перпендикулярное же ему заставляет молекулу упруго отклониться от направления локального поля, что эквивалентно некоторой упругой поляризации. Если в формуле (125) положить $\alpha'_1 = 0$ и $\alpha'_2 = \frac{\mu}{F}$, то она переходит в формулу (85). Таким образом, молекулу, обладающую постоянным дипольным моментом μ и находящуюся в сильном локальном поле F , можно трактовать, как обладающую анизотропной упругой поляризуемостью с приведенными составляющими в направлении локального поля $\alpha'_1 = 0$ и в перпендикулярных направлениях $\alpha'_2 = \frac{\mu}{F}$. Локальное поле ориентировано равновероятно по всем направлениям, точно так же как и оси различной поляризуемости молекул в нулевом приближении.

§ 11. Ориентационное плавление в кристаллах

Все изложенные выше теории поляризации относятся, главным образом, к жидким диэлектрикам, так как они исходят из предположения, что 1) среда изотропна, 2) молекулы расположены и ориентированы хаотически, 3) диполи могут совершенно свободно вращаться или упруго связаны локальным полем, ориентированным равновероятно по всем направлениям. Если в теории Кирквуда при вычислении диэлектрической постоянной воды и принимается жесткий порядок в расположении молекул-соседей некоторой молекулы, то это соответствует лишь учету характерного для жидкостей ближнего порядка.

Для кристаллических тел прежде всего характерен дальний порядок в расположении и ориентации молекул. При абсолютном нуле температуры каждый диполь в кристалле имеет строго определенную ориентацию, и ориентация различных диполей чередуется по всему кристаллу в определенном порядке.

Как уже было отмечено Я. И. Френкелем¹⁶, порядок чередования ориентаций диполей может быть таков, что суммарный момент кристалла равен нулю (неполярный тип ориентации) или не равен нулю (полярный тип ориентации).

Каждый тип ориентации обладает минимумом потенциальной энергии по сравнению с соседними ориентациями.

При $T > 0$ диполи совершают вращательные качания около равновесных ориентаций того или иного типа. Для того чтобы судить, какой тип ориентаций имеет место в действительности, следует сравнить свободные энергии различных типов ориентаций. При этом оказывается, что при одних температурах может быть более устойчивой полярная форма, при других — неполярная (в зависимости от структуры кристалла).

При повышении температуры молекулы могут перейти от вращательных колебаний около определенных равновесных ориентаций к свободному вращению. Переход этот осуществляется не сразу,

но в некотором интервале температур. В работе Френкеля, Измайлова и Тодеса¹⁷ было показано, что, исходя из представлений Паулинга о свободном вращении дипольных молекул в кристаллах типа HCl при высоких температурах, можно определить температуру перехода от вращательных качаний к свободному вращению, если предполагать, что рассматриваемый переход наступает при вполне определенной температуре, а не в некотором интервале температур, как это бывает на самом деле.

Температура перехода может быть вычислена из условия равенства свободной энергии обоих состояний.

Фаулер¹⁸, основываясь на представлениях Паулинга, пытался дать количественную теорию перехода, учитывая то обстоятельство, что он происходит в конечном интервале температур. При этом Фаулер делит молекулы на вращающиеся и колеблющиеся и вычисляет относительное число $1 - s$ вращающихся молекул в зависимости от температуры. В основе этого расчета лежит наглядное представление, что свободно вращаться могут только те молекулы, кинетическая энергия вращения которых W больше некоторого потенциального барьера U , который в свою очередь пропорционален относительному числу s невращающихся молекул (так как только эти молекулы создают поле, препятствующее вращению). Исходя из этих соображений, Фаулер приходит к формуле

$$1 - s = e^{-\beta \frac{W_0 s}{kT}},$$

где β обозначает некоторый эмпирический коэффициент, существенно влияющий на результат. Надлежащим выбором β можно обеспечить существование «критической температуры» $T_{кр}$, выше которой s обращается в нуль.

Аналогичный результат был получен Я. И. Френкелем¹⁹ более простым и строгим путем, свободным как от представлений Паулинга о свободном вращении, так и от каких-либо эмпирических коэффициентов. При этом рассматривается не кинетическая, а потенциальная энергия молекулы в функции от угла θ , образуемого ее осью с равновесной ориентацией.

Если бы можно было пренебречь тепловыми качаниями молекул, то их моменты установились бы по направлению внутреннего поля, которое имело бы при этом вполне определенное значение E_0 . При учете же тепловых качаний молекул ориентирующее поле E , действующее на данную молекулу кристалла в равновесном направлении со стороны других молекул, не имеет постоянного значения, так как ориентирующее поле, создаваемое каждой из них, пропорционально среднему значению косинуса угла наклона ее дипольного момента к соответствующему нормальному направлению.

Принимая во внимание, что среднее значение этого косинуса одинаково для всех молекул и обозначая его через ξ , мы приходим к следующему выражению для E :

$$E = E_0 \xi. \quad (127)$$

С другой стороны, по формуле Ланжевена имеем

$$P = P_0 L \left(\frac{pE}{kT} \right).$$

Мы получаем, таким образом, уравнение

$$\xi = L(\alpha_0 \xi), \quad (128)$$

могущее служить для определения зависимости ξ (степени ориентации) от температуры; здесь

$$\alpha_0 = \frac{pE_0}{kT}. \quad (129)$$

Критическая температура, при которой величина ξ обращается в нуль, выражается формулой

$$T_{kp} = \frac{pE_0}{3kT} \quad (130)$$

аналогично температуре Кюри для ферромагнетиков.

Изложенный метод определения ξ не является безупречным, так как он основывается на больцмановском выражении для вероятности ориентации диполя во внешнем постоянном поле, тогда как в нашем случае эффективное поле $E = E_0 \xi$ представляет собой среднее значение быстро осциллирующего переменного поля. Этот факт можно учесть, описывая вращательную часть теплового движения посредством суперпозиции ряда «вращательно-колебательных» волн. Сделаем это для случая одномерной неограниченной дипольной решетки, которую будем представлять себе в виде цепочки равноотстоящих молекул, оси которых в состоянии равновесия направлены в одну и ту же сторону по длине цепочки. Расстояние между соседними диполями обозначим через a . Потенциальная энергия двух соседних молекул в функции углов θ_1 и θ_2 , образуемых их осями с нормальным направлением, выражается формулой

$$U_{12} = -\frac{4p^2}{a^3} + \frac{p^2}{a^3} (-2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2). \quad (131)$$

При достаточно малых значениях θ_1 и θ_2 ее можно заменить квадратичным выражением

$$U_{12} = -\frac{4p^2}{a^3} + \frac{p^2}{a^3} (\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_1 \theta_2). \quad (132)$$

Отсюда получаем следующую систему уравнений для θ_n , полагая для краткости $\frac{4p^2}{a^3 J} = \mu^2$:

$$\frac{d^2 \theta_n}{dt^2} = -\mu^2 \left(\theta_n + \frac{\theta_{n+1} + \theta_{n-1}}{4} \right). \quad (133)$$

Решение ищем в виде бегущих волн

$$\theta_n = A e^{i(\alpha n - \omega t)}. \quad (134)$$

Подставляя (134) в (133), получим

$$\omega^2 = \mu^2 \left(1 + \frac{1}{2} \cos \alpha \right). \quad (135)$$

Эти формулы остаются верными и для конечной цепочки, если представить ее в виде замкнутого многоугольника или циклической цепочки. Если число диполей равно g , то α может принимать значения

$$\alpha = \frac{2\pi r}{g}, \quad (136)$$

где r — целое число, лежащее между $\frac{g}{2}$ и $\frac{g}{2}$.

При этом

$$\theta_n = \sum_r A_r e^{i(z_r n - \omega_r t)}, \quad (137)$$

и

$$U = \frac{p^2}{a^3} \left[\sum_n 2\theta_n^2 - \frac{1}{2} \sum \theta_n (\theta_{n+1} - \theta_{n-1}) \right]. \quad (138)$$

Для определения среднего значения U по времени нужно заменить θ_n^2 и $\theta_n (\theta_{n+1} + \theta_{n-1})$ на θ_n^* и $\theta_n^* (\theta_{n+1} + \theta_{n-1})$ и разделить пополам. После простых вычислений получаем

$$\bar{U} = \frac{p^2}{a^3} \sum_r A_r^* A_r \left(1 - \frac{1}{2} \cos \alpha_r \right). \quad (139)$$

Отсюда легко рассчитать среднее статистическое значение θ_n^2 , а именно, по (137) имеем

$$\bar{\theta}_n^2 = \frac{a^3 kT}{2p^2 g} \sum_r \frac{1}{2 - \cos \alpha_r}. \quad (140)$$

Сравним эту формулу с той, которая получается из упрощенной теории для случая низких температур. В этом случае

$$a \gg 1, \quad L(a) \approx 1 - \frac{1}{a};$$

и по (128) $\xi = 1 - \frac{kT}{pE_0 \xi}$. Полагая здесь $\xi = \overline{\cos \theta} \approx 1 - \frac{\bar{\theta}^2}{2}$, получаем

$$\frac{1}{2} \bar{\theta}^2 = \frac{kT}{pE_0 \left(1 - \frac{\bar{\theta}^2}{2} \right)}, \quad \text{т. е.}$$

$$\bar{\theta}^2 = \frac{2kT}{pE_0 \left(1 - \frac{kT}{pE_0} \right)} \approx \frac{2kT}{pE_0}. \quad (141)$$

Если учитывать лишь действие со стороны ближайших соседей, нужно положить

$$E_0 = \frac{4p}{a^3} \quad \text{и} \quad \bar{\theta}^2 = \frac{a^3}{2p^2} kT. \quad (142)$$

Этот результат отличается от (140) множителем $\frac{1}{g} \sum \frac{1}{2 - \cos \alpha_r}$,

который лишь немногим меньше единицы. Следовательно, метод ориентации отдельных диполей в эффективном поле $E = E_0 \xi$ практически эквивалентен строгому методу ориентационных волн.

Следует подчеркнуть, что обращение $\cos \theta = \xi$ в нуль вовсе не означает перехода молекул к свободному вращению, как это думал Фаулер (следуя в этом отношении Паулингу). Равенство $\xi = 0$ означает лишь исчезновение правильно распределенных ориентаций, т. е. ликвидацию «дальнего порядка» в распределении их по узлам решетки. При этом, однако, должен, вообще говоря, сохраняться «ближний порядок», выражающийся в наличии неправильно распределенных равновесных ориентаций, около которых молекулы совершают вращательные качания и которые соответствуют локальному полю Дебая для жидкостей. Это обстоятельство явствует из того, что теплоемкость кристалла выше точки перехода оказывается не только не меньше, но даже несколько больше, чем до нее. Повышенное значение теплоемкости объясняется постепенным уменьшением ближнего порядка в ориентации молекул при удалении от точки перехода в сторону более высоких температур. Если бы температура Кюри означала переход от вращательных качаний к свободному вращению, как это думал Паулинг, а также Фаулер и Френкель в первоначальной работе с Измайловым и Тодесом, то при переходе через точку Кюри теплоемкость должна была бы уменьшиться на 2 кал/моль вследствие исчезновения потенциальной энергии, соответствующей вращательным качаниям.

В своей последней работе Кирквуд¹⁵, не упоминая только что изложенной теории Я. И. Френкеля (с которой он, очевидно, не был знаком), получил в сущности то же уравнение (128), но притом гораздо более сложным образом. Полученный результат Кирквуд применил для определения теплоемкости кристалла, связанной с вращением диполей, и для нахождения температурной зависимости его диэлектрической постоянной ϵ . Об этом мы скажем ниже.

Исчезновение упорядоченной ориентации диполей при критической температуре $T_{кр}$ можно трактовать как ориентационное плавление по аналогии с обычным плавлением, являющимся исчезновением дальнего порядка в расположении центров тяжести молекул.

✓✓ § 12. Поляризация кристаллов

В предыдущем параграфе мы не рассмотрели влияние на ориентацию диполей в кристалле внешнего электрического поля, т. е. явления поляризации дипольных кристаллов.

Если пренебречь тепловыми вращательными качаниями молекул, то легко дать приближенную теорию этой поляризации. Это возможно сделать в одном из двух вариантов. Упрощенную теорию Дебая (§ 7) можно распространить на случай кристаллов. При этом следует считать, что не все направления локального поля равновероятны, но что оно может иметь лишь несколько различных направлений. В частности, если все диполи ориентированы параллельно, но в противоположных направлениях (неполярная форма), то число возможных направлений локального поля равно двум. Рассчитаем составляющие тензора диэлектрической постоянной для кристаллов такого типа, учитывая при этом соображения Онзагера.

Согласно формулам (65) и (85), заменяя в последней E на G , получаем, если внешнее поле приложено параллельно осям диполей, $\sin \theta = 0$ и $\bar{\mu}_E = 0$; следовательно, $\epsilon_1 = 0$. Если внешнее поле приложено перпендикулярно осям диполей, то

$$\sin \theta = 1, \quad \bar{\mu}_E = \mu \frac{E_e}{F} \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + 1} \quad \text{и} \quad \epsilon_2 - 1 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu}{F} \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + 1}$$

или

$$\frac{(\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1)}{\epsilon_2} = 4\pi N \frac{\mu}{F}. \quad (143)$$

Рассчитаем аналогично этому диэлектрическую постоянную твердого HCl , предполагая, следуя Борну и Корнфельду, что это вещество кристаллизуется в кубической системе, причем диполи ориентируются вдоль объемных диагоналей куба. В этом случае, если поле приложено параллельно одному из ребер куба, $\overline{\sin^2 \theta} = \frac{2}{3}$ и для неполярной формы получаем:

$$\bar{\mu}_E = \frac{2}{3} \frac{\mu}{F} \cdot \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E$$

и

$$\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{\epsilon} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu}{F}. \quad (144)$$

Можно также рассчитать ϵ , исходя из представления об упругом характере поляризации кристалла, с учетом эффекта анизотропии, как было показано в § 10. Вспоминая, что приведенная составляющая тензора поляризуемости отдельной молекулы в направлении локального поля $\alpha'_1 = 0$, а в направлении, перпендикулярном к нему,

$\alpha'_2 = \alpha'_3 = \frac{\mu}{F}$, нетрудно вычислить составляющие тензора поляризуемости для всего кристалла в системе главных осей, производя усреднение по всем возможным в кристалле направлениям локального поля. Результат этого вычисления совпадает с предыдущим.

Учет температуры в первом приближении нетрудно произвести так же, как это сделано в § 7. В этом случае правые части формул (143) и (144) просто помножаются на $1 - \frac{kT}{\mu F}$.

При более точном учете тепловых качаний молекул следовало бы принять во внимание реактивное поле Онзагера $\mathbf{R}$. В кристаллах поле $\mathbf{R}$, как уже упоминалось выше, не совпадает по направлению с дипольным моментом молекулы и потому оказывает на нее ориентирующее действие. Расчет в этом случае получается довольно сложным и потому мы его здесь не приводим.

В уже цитированной нами работе¹⁵ Кирквуд произвел расчет диэлектрической постоянной кристаллов при более строгом учете температуры. Он определил среднюю степень ориентации молекул подобно тому, как это сделано нами в § 11, вычислил среднее значение $\cos \gamma$ — угла между двумя соседними диполями — и подставил это среднее значение в формулу (112).

Заметим, однако, что расчет Кирквуда имеет смысл только для кубических кристаллов, которые и рассматривает Кирквуд, так как формула (112) выведена в предположении, что среда макроскопически изотропна (по крайней мере в отношении диэлектрической постоянной). Таким образом, общей и достаточно последовательной теории поляризации дипольных кристаллов пока еще не создано.

Рассматривая аналогичную магнитную задачу, Ван-Флек²⁰ произвел вычисление магнитной восприимчивости парамагнетиков с учетом взаимодействия системы упорядоченно расположенных и произвольно ориентированных диполей. Как указывает сам Ван-Флек, его теория может быть в принципе применена и к электрической поляризации диэлектриков. Нам кажется, однако, что это применение наталкивается на значительные трудности, связанные с тем, что энергия взаимодействия электрических диполей значительно больше энергии взаимодействия магнитных диполей. Поэтому представляется весьма сомнительной допустимость разложения функции распределения в ряд по степеням $\frac{W}{kT}$, обеспечивающего возможность расчета; здесь W — энергия ориентации диполя по отношению к остальным (при $W > kT$, например, этот ряд сходится весьма медленно).

Некоторые кристаллы, являясь заведомо недипольными, обнаруживают тем не менее ряд аномалий поляризации, сходных с теми, которые характерны для дипольных веществ (в жидком состоянии). Диэлектрическая постоянная их оказывается зависящей от частоты поля, причем в случае постоянного поля она оказывается гораздо больше, чем квадрат показателя преломления для видимых лучей. Значение ϵ иногда достигает очень большой величины, например, у рутила (129).

Эти аномалии объясняются тем, что кристаллические решетки соответствующих веществ имеют ионную структуру. Под действием электрического поля положительные ионы смещаются в одну сторону, а отрицательные — в противоположную, что и вызывает значительную поляризацию упругого характера, отличающуюся от обычной электронной поляризации тем, что она обуславливается смещением тяжелых заряженных частиц (ионов). Под действием электрического поля световых лучей ионы не успевают заметно смещаться; поэтому свет вызывает только обычную электронную поляризацию, которая мала по сравнению с ионной. В отличие от ориентационной поляризации, упругая ионная поляризация не зависит от температуры²¹. В некоторых кристаллах ионная поляризация осложняется пьезоэлектрическим эффектом. Это имеет место, например, в случае сегнетовой соли, о чем будет речь в следующем параграфе.

§ 13. Сегнетоэлектрические явления

Электрические свойства сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и некоторых других соединений подобного типа обладают рядом специфических особенностей.

В некоторой области температур (от 15 до 22,5°) сегнетова соль обладает в слабых полях аномально высокой диэлектрической постоянной (достигающей 200 000), поляризуется до насыщения при незначительном увеличении напряженности поля и приобретает способность сохранять постоянный электрический момент после выключения поля. В переменном поле сегнетова соль обнаруживает широкую петлю гистерезиса. Как мы уже упоминали в § 2, явление сегнетоэлектричества аналогично ферромагнетизму.

Однако, у сегнетоэлектриков есть еще одна особенность — наличие нижней точки Кюри, т. е. температуры, ниже которой аномалии поляризации исчезают. Образец сегнетовой соли, поляризованный при температуре, лежащей в интервале между обими точками Кюри, при охлаждении до нижней точки Кюри теряет свой постоянный момент.

Аномальная поляризуемость у сегнетовой соли наблюдается только под действием составляющей электрического поля, параллельной одному из кристаллографических направлений — так называемой электрической оси *a* кристалла. С этой аномальной поляризуемостью тесно связаны аномальные — по своей величине — пьезоэлектрические свойства кристаллов этого вещества.

При приложении поля параллельно электрической оси происходит небольшое скашивание перпендикулярных к ней осей *b* и *c* (угол между ними слегка отклоняется от прямого). Обратно, при скашивании этих осей механическим усилием в кристалле возникает поляризация *P* в направлении электрической оси. Этот прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты имеют важное значение как в теории сегнетоэлектриков, так и для техники.

Экспериментальные данные о свойствах сегнетоэлектриков приведены в книге Курчатова⁶. В ней отсутствует, однако, упоминание о весьма важном факте, обнаруженном позднее и имеющем весьма существенное значение для теории сегнетоэлектрических явлений. А именно, как показали Соьер и Тоуэр²², Давид²³ и Мюллер²⁴, если кристалл зажать так, чтобы воспрепятствовать его деформации, то его диэлектрические свойства резко меняются в смысле сужения интервала между точками Кюри, уменьшения диэлектрической постоянной и сужения петли гистерезиса.

Существуют различные теории, пытающиеся объяснить свойства сегнетовой соли. В § 2 мы уже упоминали о старой теории Курчатова, основанной на лоренцовом поле.

Другое, менее тривиальное, но также, повидимому, неправильное объяснение сегнетоэлектричества, также основанное на представлении о взаимодействии диполей, дал Фаулер в уже цитированной работе¹⁸. Спонтанный характер внутреннего поля, ориентирующего диполи в сегнетовой соли, он объясняет анизотропией в расположении диполей. Фаулер высказывает гипотезу, что полярные молекулы кристаллизационной воды располагаются цепочками вдоль электрической оси кристалла *a*. При таком условии эффективное поле равно $E_e = E + \frac{4\pi}{3} P + \omega$, где ω — некоторая добавка, обу-

словенная анизотропией, и при достаточно большом ω оказывается способным ориентировать диполи независимо от формы диэлектрика и даже в отсутствии внешнего поля. При вычислении ω Фаулер исходит из весьма гипотетических и вряд ли соответствующих действительности представлений о расположении диполей воды в сегнетовой соли. Недостатком теории Фаулера является также полное игнорирование различия в поведении свободных и закрепленных кристаллов.

Косвенным возражением против теории дипольного взаимодействия является обнаружение сегнетоэлектрических свойств в таких веществах, как H_2KPO_4 и H_2KAsO_4 ; вовсе не содержащих полярных молекул²⁵. Таким образом, вполне возможно, что и в случае сегнетовой соли электрические диполи не имеют существенного значения и электрические аномалии ее зависят от ионов.

Яффе²⁶ выдвинул теорию, согласно которой в точках Кюри сегнетова соль испытывает полиморфное превращение, причем в интервале между точками Кюри структура ее является не орторомбической, а моноклинной. Экспериментально установлено, что в точках Кюри прямой угол между двумя гранями кристалла сегнетовой соли, параллельными ее электрической оси a , изменяется на $3'$, однако, эту деформацию можно вызвать и при других температурах действием механической нагрузки или электрического поля. Поэтому неясно, следует ли считать деформацию первичным явлением, вызванным изменением структуры сегнетовой соли, или же результатом обратного пьезоэлектрического эффекта, вызванного спонтанной поляризацией. Явление это можно объяснить изменением упругих свойств кристалла, облегчающим в определенном интервале температур пьезоэлектрический эффект и спонтанную поляризацию. Согласно теории Яффе в точках Кюри модуль сдвига сегнетовой соли обращается в нуль (см. ниже).

Большого внимания заслуживает четвертая теория, предложенная Кэди²⁷ и независимо от него Шульвас-Сорокиной²⁸. Она основывается на учете аномального пьезоэлектрического эффекта и сводится к тому, что упругая деформация, вызываемая электрическим полем (или, точнее, электрической поляризацией, непосредственно создаваемой им), обуславливает дополнительную поляризацию кристалла, которая в свою очередь вызывает дальнейшее увеличение деформации, в результате чего кристалл оказывается способным поляризоваться спонтанно.

В недавно вышедшей работе²⁹ Мюллер, не вдаваясь в механизм явления, но исходя из чисто формальных соображений, дал критическую оценку различных теорий и одновременно выставил новую теорию, являющуюся по существу комбинацией предыдущих (дипольного взаимодействия, аномалии упругих свойств и пьезоэффекта).

Рассмотрим изменение свободной энергии орторомбического кристалла при однородной деформации его с компонентами x_x , x_y , y_z и т. д. и поляризации в однородном поле произвольного направления.

Эта свободная энергия, отнесенная к единице объема, выражается формулой

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} (c_{11}x_x^2 + c_{22}y_y^2 + c_{33}z_z^2) + (c_{23}y_y z_z + c_{31}z_z x_x + c_{12}x_x y_y) + \\ & + \frac{1}{2} (c_{44}y_z^2 + c_{55}z_x^2 + c_{66}x_y^2) + f_{14}y_z P_x + f_{15}z_x P_y + \\ & + f_{46}x_y P_z + \frac{1}{2} (\chi_1 P_x^2 + \chi_2 P_y^2 + \chi_3 P_z^2). \end{aligned} \quad (145)$$

Здесь P_x , P_y , P_z — составляющие вектора поляризации, c_{ik} , f_{ik} , χ_i — упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические константы кристалла.

Дифференцируя Φ по компонентам тензора деформации, мы получаем напряжения — $Y_z = \frac{\partial \Phi}{\partial y_z}$ и составляющие электрического поля $E_x = \frac{\partial \Phi}{\partial P_x}$. Это дает девять уравнений следующего вида:

$$-X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z, \quad (146)$$

$$-Y_z = c_{44}y_z + f_{14}P_x, \quad (147)$$

$$E_x = f_{14}y_z + \chi_1 P_x. \quad (148)$$

Решая эту систему уравнений, получаем:

$$-x_x = s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z, \quad (149)$$

$$-y_z = s_{44}Y_z + d_{14}E_x, \quad (150)$$

$$P_x = d_{14}Y_z + k_1 E_x. \quad (151)$$

Соотношения между первой и второй системами констант кристалла имеют следующий вид:

$$s_{23} = (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23}) \cdot \frac{1}{D_{13}}; \quad c_{23} = (s_{12}s_{13} - s_{11}s_{23}) \cdot D_{13}, \quad (152)$$

где

$$D_{13} = \begin{vmatrix} c_{11}c_{12}c_{13} \\ c_{12}c_{22}c_{23} \\ c_{13}c_{23}c_{33} \end{vmatrix} \quad (153)$$

и

$$s_{44} = \frac{\chi_1}{D_{14}}; \quad d_{14} = \frac{f_{14}}{D_{14}}; \quad k_1 = \frac{c_{44}}{D_{14}}, \quad (154)$$

$$D_{14} = c_{44}\chi_1 - f_{14}^2 = \frac{1}{s_{44}k_1 - d_{14}^2}. \quad (155)$$

Как уже было только что отмечено, константами, характеризующими чисто упругие свойства кристалла, являются c_{ik} , пьезоэлектрические — f_{ik} и диэлектрические — χ_i . Аномальные свойства сегнетовой соли должны объясняться аномальной температурной зависимостью тех из этих коэффициентов, которые соответствуют оси $x(a)$, т. е. c_{44} , f_{14} или χ_1 . Для того чтобы судить, которая из теорий сегнетовой соли правильна, следует определить, какая из указанных трех величин обладает аномальной температурной зависимостью и обра-

дается в нуль или в бесконечность в точках Кюри (другие константы заведомо не имеют аномалий).

Спонтанная поляризация свободного, т. е. имеющего возможность деформироваться, кристалла может, однако, как указывает Мюллер на основании формул (151), (154) и (155), произойти и в том случае, если все три упомянутые константы имеют конечные значения, но $D_{14} = 0$, т. е. сегнетоэлектричество может объясняться случайным соотношением между значениями различных констант.

Экспериментально определяются не коэффициенты c_{44} , f_{14} и χ_1 , но s_{44} , d_{14} и k_1 . Мюллер вычисляет температурные зависимости первых трех величин с помощью формул (152) — (155) из экспериментальных значений второй группы величин. При этом оказывается, что константы упругости c_{44} и пьезоэффекта f_{14} имеют нормальный и плавный температурный ход, так что теории Яффе и Кэди, а также Шульвас-Сорокиной не соответствуют действительности. Постоянная же χ_1 , обратная электрической восприимчивости недеформируемого кристалла, при некоторой температуре обращается в нуль. Для того чтобы получить правильные количественные результаты, в частности, определить положения точек Кюри, и объяснить многие другие свойства сегнетоэлектриков, например, петлю гистерезиса, необходимо, однако, учесть пьезоэффект и упругую деформацию кристалла в электрическом поле.

V. ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПЕРЕМЕННЫХ ПОЛЯХ

✓ § 14. Старая и новая теории Дебая

В 1912 г. Дебай обобщил свою теорию поляризации дипольных жидкостей в постоянных полях на случай переменных электрических полей малой интенсивности путем применения к вращательному движению молекул эйнштейновской теории вращательного броуновского движения. При этом взаимодействие молекул сводится к силе трения с моментом, пропорциональным угловой скорости. Коэффициент пропорциональности определяется формулой Стокса

$$f' = 8\pi a^3 \eta, \quad (156)$$

где a — радиус молекулы, а η — коэффициент вязкости жидкости. Коэффициент f' связан с коэффициентом ориентационной диффузии D' молекул соотношением Эйнштейна $D'f' = kT$. Кроме этого кинетического или «релаксационного» взаимодействия Дебаем учитывалось и статическое взаимодействие, определяемое лоренцевой формулой (6) для эффективного внешнего поля.

В случае слабого внешнего поля, колеблющегося гармонически по закону $E = E_0 e^{i\omega t}$, Дебай получил для поляризации выражение

$$P = \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot \frac{E_0 e^{i\omega t}}{1 + i \frac{\omega f'}{kT}}. \quad (157)$$

Эта формула, так же как и формула старой теории Дебая для поляризации в постоянном поле (которая получается из нее при $\omega = 0$),

не во всех отношениях согласуется с экспериментальными данными. Если взять макроскопическое значение η для соответствующей жидкости, то значение a , вычисленное из сравнения результатов, даваемых теорией, с экспериментальными данными, получается обычно недопустимо малым. Если же принять правильное значение радиуса молекулы, то приходится предположить, что коэффициент трения для молекулы значительно меньше его макроскопического выражения (156).

После ревизии своей старой теории поляризации дипольной жидкости в постоянном поле Дебай совместно с Раммом³⁰ попытались применить идею локального поля и к случаю переменного внешнего поля.

Функция распределения диполей по углам f определяется в общем случае уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{f'} \nabla^2 f + \frac{1}{f'} \operatorname{div} (f \operatorname{grad} U), \quad (158)$$

где U обозначает потенциальную энергию диполя, а символы векторного дифференцирования относятся к значениям функции распределения f на единичной сфере (при этом каждой молекуле соответствует точка, в которой ее ось пересекает эту сферу). В старой теории предполагалось, что

$$U = -\mu E_e e^{i\omega t} \cos \vartheta', \quad (159)$$

где $E_e e^{i\omega t}$ — эффективное переменное поле в диэлектрике $\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right)$, а ϑ' — угол между осью диполя и этим полем.

Подставляя (159) в уравнение (158), получаем его решение в следующей приближенной форме:

$$f = A \left[1 + \frac{\mu E_e e^{i\omega t}}{kT(1+i\omega\tau)} \cos \vartheta' \right], \quad (160)$$

где $\tau = \frac{f'}{2kT}$ представляет собой «время релаксации». Отсюда для среднего значения проекции момента диполей на направление поля получается выражение

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 E_e e^{i\omega t}}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau}, \quad (161)$$

из которого непосредственно вытекает формула (159).

Взаимодействие диполей, характеризующее локальным полем F , учитывается в теории Дебая и Рамма путем замены $U_e e^{i\omega t}$ на

$$U = U_0 + U_1 e^{i\omega t}, \quad (162)$$

где $U_0 = -F\mu \cos \vartheta$; $U_1 = \mu E_e \cos \vartheta'$; F — локальное поле (см. § 5); ϑ — угол между диполем и локальным полем.

Перепишем уравнение (158) в полярных координатах:

$$\frac{f'}{kT} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{f}{kT} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{f}{kT} \frac{\partial U}{\partial \varphi} \right] \quad (163)$$

и будем искать решение его в форме

$$f = f_0 + f_1 e^{i\omega t}, \quad (164)$$

где $f_0 = ce^{-\frac{U_0}{kT}}$ представляет собой решение уравнения

$$0 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{\partial f_0}{\partial \vartheta} + \frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_0}{\partial \vartheta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} + \frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_0}{\partial \varphi} \right], \quad (165)$$

соответствующего стационарному распределению при отсутствии внешнего поля.

Подставляя (162) и (164) в (163), принимая во внимание (165) и опуская квадратичные члены в виде $f_1 \frac{\partial U_1}{\partial \vartheta}$, что допустимо, пока поляризация далека от насыщения, получаем следующее уравнение для определения f_1 :

$$i \frac{\omega f'}{kT} f_1 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial f_1}{\partial \varphi} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial U_0}{\partial \varphi} \right] + \\ + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_1}{\partial \vartheta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_1}{\partial \varphi} \right]. \quad (166)$$

Чтобы решить это уравнение, рассмотрим сходное с ним вспомогательное уравнение с неизвестной функцией X_n :

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{\partial X_n}{\partial \vartheta} + \frac{X_n}{kT} \frac{\partial U_0}{\partial \vartheta} \right] + \\ + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left[\frac{\partial X_n}{\partial \varphi} + \frac{X_n}{kT} \frac{\partial U_0}{\partial \varphi} \right] + \lambda_n X_n = 0. \quad (167)$$

Допустим, что мы нашли такие значения параметра λ_n , при которых X_n является шаровой функцией. При $U_0 = 0$ эти значения совпадают с собственными значениями λ_n для шаровых функций $\lambda_n = n(n+1)$.

Разлагаем два последних члена уравнения (166) и самую функцию f_1 в ряд по этим шаровым функциям:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[\frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_1}{\partial \vartheta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{f_0}{kT} \frac{\partial U_1}{\partial \varphi} \right] = \sum c_n X_n, \quad (168)$$

$$f_1 = \sum A_n X_n. \quad (169)$$

Подставляя (168) и (169) в (167), получаем уравнение для определения коэффициентов разложения f_1 в ряд:

$$\frac{i\omega f'}{kT} A_n + \lambda_n A_n = c_n,$$

откуда

$$A_n = \frac{c_n}{\lambda_n + \frac{i\omega f'}{kT}}. \quad (170)$$

Полная функция распределения согласно (164) принимает следующий вид:

$$f = ce^{-\frac{U_0}{kT}} + \sum \frac{c_n X_n}{\lambda_n + \frac{i\omega f'}{kT}} e^{i\omega t}. \quad (171)$$

При $U_0 = 0$ эта формула переходит в формулу (160) прежней теории.

В случае слабого локального поля $\frac{F\mu}{kT} = y \ll 1$ можно приближенно найти λ_n и X_n , разлагая их по степеням y .

Для вычисления среднего момента $\bar{\mu}$, как и в статическом случае, требуется произвести усреднение по всевозможным ориентациям $\mathbf{F}$ относительно $\mathbf{E}$. Для жидкости все они равновероятны. В результате получаем

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\int f \cos \vartheta' d\Omega}{\int f d\Omega}. \quad (172)$$

При $\omega\tau \ll 1$ можно разложить f в ряд по степеням $\omega\tau$. Если одновременно разложить λ_n и X_n по степеням y и удержать только первую степень $\omega\tau$ и члены до y^4 , то после длинных расчетов получим

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 F e^{i\omega t}}{3kT} \left[R(y) - i\omega\tau R'(y) \right], \quad (173)$$

где

$$R(y) = 1 - L^2(y) = 1 - \frac{1}{9} y^2 + \frac{2}{135} y^4 + \dots, \quad (174)$$

$$R'(y) = 1 - \frac{11}{54} y^2 + \frac{113}{3240} y^4 + \dots \quad (175)$$

В противоположном предельном случае сильного локального поля $F\mu \gg kT$ для μ получается выражение:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 F e^{i\omega t}}{\frac{3}{2} \mu F \left(1 + \frac{i\omega f'}{kT} \right)}. \quad (176)$$

Сравнивая это выражение с формулой (161), выведенной без учета локального поля F , мы видим, что, так же как в статическом случае, влияние последнего может быть учтено заменой kT на много большее $\frac{\mu F}{2}$. Это значит также, что время релаксации τ уменьшается в $\frac{2}{y}$ раз, благодаря чему область диэлектрических потерь перемещается в сторону более высоких частот.

Диэлектрические потери при $y \gg 1$ значительно меньше, чем при $y=0$, так как они зависят от мнимой части среднего момента

$$\frac{\mu^2}{3kT} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (177)$$

и под влиянием локального поля умножаются на $\frac{4}{y^2}$.

С точки зрения изложенной теории становится понятным, почему при определении времени релаксации τ по старой теории из экспериментальных значений электрических потерь и сопоставлении этого значения с $\frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ получались слишком малые значения для η или для a^3 .

Таким образом, новая теория Дебая находится в лучшем согласии с экспериментальными данными, чем старая.

§ 15. Упрощенный вывод и критика новой теории Дебая

Как уже было отмечено Я. И. Френкелем³¹, формула (176) может быть выведена элементарным образом путем непосредственного обобщения формулы (85), в которую она обращается в случае $\omega = 0$. Рассмотрим вынужденные колебания осциллятора, совершающего качания около равновесной ориентации и испытывающего при этом трение, пропорциональное угловой скорости $\frac{d\varphi}{dt}$. Обозначая момент инерции осциллятора через J , имеем

$$J \frac{d^2\varphi}{dt^2} = \mu E_e \sin \theta - \mu F \sin \varphi - f' \frac{d\varphi}{dt}$$

или ввиду малости φ

$$J \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \mu F \varphi + f' \frac{d\varphi}{dt} = \mu E_e \sin \theta.$$

Вспоминая, что $\mu \sin \varphi \sin \theta \approx \mu \varphi \sin \theta$ есть проекция момента молекулы на направление E_e , получаем после усреднения по всем значениям θ :

$$J \frac{d^2\bar{\mu}}{dt^2} + \mu F \bar{\mu} + f' \frac{d\bar{\mu}}{dt} = \frac{2}{3} \mu^2 E_e.$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\bar{\mu} = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{J} \frac{E_e}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega f'}{kT}}, \quad (178)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu F}{J}}$ — угловая частота свободных качаний молекулы под действием поля F .

Так как эта частота гораздо больше частоты колебаний внешнего поля ($\omega_0 \approx 10^{13}$, $\omega < 10^9$), то формула (178) сводится к

$$\bar{\mu} = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{J} \frac{E_e}{\omega_0^2 + i \frac{\omega f'}{kT}}, \quad (179)$$

что совпадает с дебаевской формулой (176).

Отсюда видно, что сущность новой теории Дебая заключается в замене свободного вращения молекул (с трением) вращательными качаниями их около равновесных ориентаций, определяемых локальным полем. При этом, однако, Дебай поступает явно непоследовательно, вновь вводя вращательное броуновское движение молекул, но не в связи с изменением направления внутреннего поля $\mathbf{F}$, а как явление, совершенно независимое от последнего. В своих расчетах (которые были воспроизведены нами в предыдущем параграфе) Дебай фактически считает величину и направление поля $\mathbf{F}$ неизменными для каждой молекулы, а затем усредняет результат по всем направлениям $\mathbf{F}$.

Если предполагать, в соответствии с исходными представлениями самого Дебая, что равновесные ориентации молекулярных осей с течением времени поворачиваются скачкообразным образом на большие углы (в случае маленьких молекул именно такое представление следует считать справедливым), то эйнштейновская теория вращательного броуновского движения оказывается совершенно неприменимой, так как она основана на предположении о медленном изменении ориентации молекул путем последовательных поворотов на весьма малые углы — подобно тому, как это имеет место в случае трансляционного броуновского движения. Только при этом условии имеет смысл понятие силы трения. Именно такое представление о вращательном броуновском движении лежит в основе второй теории Дебая о поведении дипольной жидкости в переменном поле (1912 г.). Величина локального поля F в этой теории имеет значение лишь как фактор, определяющий вязкость среды, и поэтому не оказывает влияния на равновесное значение поляризации в постоянном поле. В своей новой (третьей) теории Дебай трактует поле F как причину не вязких, а упругих эффектов, обуславливающих уменьшение поляризации жидкости в постоянном внешнем поле. Основанием для такой трактовки, которое им самим не формулируется (и, повидимому, не замечается), может являться лишь указанное выше представление о скачкообразном изменении направления локального поля (и определяемой им равновесной ориентации каждой молекулы) на большие углы. При этом условии действие локального поля сводится к упругому эффекту (причем изменение направления его во времени не сказывается заметным образом на поляризации в постоянном внешнем поле) и совершенно не дает вязкого эффекта. Эти скачкообразные повороты поля F могут сказываться лишь на поведении молекул в переменном внешнем поле, обуславливая трение, аналогичное лоренцову затуханию электронных колебаний в молекулах вследствие их столкновений друг с другом (Stossdämpfung). Однако, этот эффект чрезвычайно мал и практического значения для диэлектрических потерь не имеет.

Таким образом, вторая и третья теории Дебая, которые по существу обе построены на идее локального поля (не сформулированной явно в первой из них), в известном смысле противоречат друг другу. Вторая теория (1912 г.) соответствует представлению о повороте F на малые углы, что приводит к эффекту вязкости и не сказывается на поляризации жидкости в постоянном внешнем поле, лишь замедляя установление равновесного состояния, а третья теория (1935 г.) соответствует представлению о скачкообразном повороте F на большие углы и приводит к упругому эффекту, уменьшающему поляризацию в постоянном поле.

Четвертая теория Дебая и Рамма (1937 г.) пытается объединить противоречивые вторую и третью теории. При этом локальное поле используется дважды: с одной стороны, как причина силы трения, испытываемой молекулой, а с другой, — как причина статической квазиупругой силы. По мнению Е. В. Кувшинского такая трактовка может быть оправдана, если взаимодействие молекулы с ее ближними

соседями соответствует статическому эффекту, а взаимодействие с далекими молекулами, обуславливающее медленное вращение равновесной ориентации, соответствует эффекту трения. Такое представление, однако, вряд ли соответствует действительности, так как сила трения, характеризующаяся макроскопической вязкостью жидкости, вряд ли может зависеть от взаимодействия только между отдаленными молекулами.

Можно было бы думать, что сила трения, характеризующаяся коэффициентом f' , обуславливается ангармоническим характером вращательных качаний, т. е. нелинейным характером зависимости между-частичных сил от величины отклонения, так же как в случае твердых тел.

Однако, это представление не согласуется с чрезвычайно резким возрастанием времени релаксации, т. е. трения, при понижении температуры.

Таким образом, вопрос о механизме диэлектрических потерь в дипольных жидкостях следует считать совершенно открытым.

Следует отметить, что дипольные вещества в твердом состоянии вблизи температуры кристаллизации обладают аномально высокой поляризуемостью. Так, например, у льда наблюдается максимум ϵ (порядка 120) при температуре несколько ниже нуля (около -3°) в случае постоянного поля. В случае переменного поля с повышением частоты этот максимум уменьшается и перемещается к 0° . П. П. Кобеко и его школа объясняют эти явления «структурной релаксацией», т. е. изменением строения больших областей тела, сопутствующим изменению ориентации его молекул. С понижением температуры скорость этой релаксации быстро убывает, так что происходит как бы замерзание определенной ориентации молекул, которая уже не может изменяться даже под действием практически постоянного поля. При этом диэлектрическая постоянная убывает, сводясь к величине, зависящей от электронной поляризации молекул

§ 16. Формальная теория диэлектрических потерь

Вагнер и Гемант³² показали, что зависимость диэлектрической постоянной диэлектрика и диэлектрических потерь от частоты можно получить, не прибегая к какому-либо специальному механизму поляризации диэлектрика, но из чисто формальных соображений при одном только предположении, а именно, что состояние равновесия устанавливается в диэлектрике по экспоненциальному закону (при этом часть диэлектрического смещения D , соответствующая электронной поляризации, может устанавливаться мгновенно). При таких условиях диэлектрическая постоянная ϵ должна быть, очевидно, меньше при очень высоких частотах, чем в постоянном поле, и мы можем положить:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty (1 + k), \quad (180)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в постоянном поле, ϵ_∞ — при бесконечно большой частоте.

Если в момент времени t_0 мгновенно включено постоянное поле E , то к моменту времени t диэлектрическое смещение может быть представлено в виде

$$D = \varepsilon_{\infty}(1+k)E - \varepsilon_{\infty}k e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} E, \quad (181)$$

где τ — время релаксации. Из данной формулы видно, что в самый момент включения при $t=t_0$ $D = \varepsilon_{\infty}E$, а при $t = \infty$ $D = \varepsilon_0 E$. В случае включения переменного электрического поля по принципу суперпозиции получаем следующее выражение:

$$D = \varepsilon_{\infty}(1+k)E - \varepsilon_{\infty}k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \frac{dE}{dt} dt. \quad (182)$$

В частности, в случае синусоидального поля $E = E_0 \sin \omega t$ получаем, интегрируя (182) по частям,

$$D = \varepsilon_{\infty}E_0 \left[\left(1 + \frac{k}{1+\omega^2\tau^2} \right) \sin \omega t - \frac{k\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cos \omega t \right]$$

или

$$D = \varepsilon_{\infty}E \left(1 + \frac{k}{1+\omega^2\tau^2} - i \frac{k\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right). \quad (183)$$

Вещественная часть ε' комплексной диэлектрической постоянной ε представляет собой диэлектрическую постоянную в обычном смысле, тогда как мнимая часть ε'' характеризует диэлектрические потери. Из (183) получаем

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{k}{1+\omega^2\tau^2} \right) \quad (184)$$

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{k\omega\tau}{1+k+\omega^2\tau^2}, \quad (185)$$

где δ — угол диэлектрических потерь. Три последних выражения совпадают с теми, которые получаются как из новой, так и из старой теории Дебая.

Точно такие же формулы получаются в теории диэлектрических потерь по Вагнеру при двух различных моделях диэлектрика, не имеющих ничего общего с действительным механизмом поляризации в дипольных веществах.

По первой модели (имеющей лишь иллюстративное значение) диэлектрик представляется состоящим из двух слоев с различными комплексными ε . По второй модели (которая быть может соответствует стеклам) диэлектрик трактуется как однородная среда с комплексным ε_1 , с взвешенными в ней шариками с комплексным ε_2 . Эти результаты показывают, что специфические особенности структуры диэлектрика должны сказываться не в общем характере закона, определяющего его дисперсию и диэлектрические потери, а лишь в численном значении параметров k и τ , входящих в выражение этого закона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хвольсон, Курс физики, 4, 62.
 2. Вальтер, Физика диэлектриков.
 3. Борн и Майер, Теория твердых тел.
 4. Френкель, Электродинамика, 2, 76.
 5. Lundblad, Ann. Physik, 1918.
 6. Курчатов, Сегнетоэлектрики, Ленинград, 1934.
 7. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
 8. Debye, Physik. Z., 36, 193, 1935.
 9. Debye, Chem. Rev., 19, 171, 1936.
 10. Frenkel, Z. Physik, 35, 662, 1926.
 11. Debye, Physik. Z., 36, 100, 1935.
 12. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, 4, 1, 1936; см. также Френкель, ЖЭТФ, 1936.
 13. Piekara, Acta Phys. Polon., 6, 130, 1937; Proc. Roy. Soc., 172, 360, 1939.
 14. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
 15. Kirkwood, J. Chem. Phys., 8, 205, 1940.
 16. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ГТТИ, 1934.
 17. Frenkel, Ismailow u. Todes, Acta Physicochimica URSS, 1, 97, 1934.
 18. Fowler, Proc. Roy. Soc., A 149, 1, 1935.
 19. Френкель, ЖЭТФ, 6, 902, 1936.
 20. Van-Vleck, J. Chem. Phys., 5, 320, 556, 1937.
 21. См., например, Борн и Гепперт-Мейер, Теория твердых тел, 158—164.
 22. Sawyer and Tower, Phys. Rev., 35, 269, 1930.
 23. David, Helv. phys. Acta, 8, 431, 1935.
 24. Mueller, Phys. Rev., 47, 175, 1935.
 25. Busch, Helv. phys. Acta, 11, 269, 1938.
 26. Jaffe, Phys. Rev., 51, 43, 1937; 53, 917, 1938.
 27. Cady, Phys. Rev., 33, 278, 1928.
 28. Schulwas-Sorokina, Z. Physik, 77, 541, 1932.
 29. Mueller, Phys. Rev., 57, 829, 1940.
 30. Debye u. Ramm, Ann. Physik, 28, 28, 1937.
 31. Френкель, Изв. Ак. Наук СССР, сер. физ., 3, 287, 1937.
 32. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe, 101, 1930.
-