1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

组成宏观物体的大量粒子，由于热运动的原因，粒子的取向处于混乱状态，无论粒子本身是否具有电矩，由于热运动平均的结果，使粒子对宏观电极化的贡献总是等于零。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

只有在外加电场的作用下，粒子才会沿电场方向，贡献一个可以累加起来，并显示出宏观极化强度的电矩；

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

在宏观外加电场的作用，比起结构粒子（复合粒子）内部的相互作用要小的多的情况下，作用在粒子上的局域电场使粒子极化而产生电偶极矩。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

存在线性关系：

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_e$$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

如果粒子呈球形对称,μ平行于外电场E_e，α是标量，若粒子一般不是球对称的，μ不平行于E_e，α是关于分子主轴的二阶张量，此张量有三个主值α_1, α_2, α_3。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

α称极化粒子极化率（Polarizability），一个粒子对极化率α的贡献可以有不同的原因:

1、电子云畸变引起的负电荷中心位移产生感应电矩，称电子位移极化，其极化率α_e。

◆电介质极化机制

2、正负离子中心发生相对位移，发生感应电矩，称离子位移极化，其极化率α_i。

3、固有电偶极矩沿外电场方向转向称取向极化，其极化率α_d。

◆电介质极化机制

4、实际电介质，因为不均匀，可能存在夹层，也可能存在大量的晶体缺陷，由于电场的作用，载流子在电介质中移动，可能被缺陷捕获；

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

或在界面上堆积，造成电荷的积累，使电荷在电介质中分布不均匀，从而产生电偶层，这种极化称空间电荷极化，其极化率α_s。

◆电介质极化机制

总的极化率：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s$$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

这四种基本极化机构，有的电介质可能全部具有，有的可能只有其中一种、两种、三种。

前两种极化为位移极化，后两种为弛豫极化。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

电子位移极化是原子或离子在电场作用下，因为电子云畸变，而产生位移。其中，价电子起主要作用。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

电子位移极化对外场的响应时间很短，约 $A=10^{-14}$-10^{-16}s, 这个时间可与电子绕核运动的周期相比拟;

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆电介质极化机制

若所加电场为交变电场，频率高达光频，电子位移极化也来得及响应，因此，电子位移极化又称光频极化。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

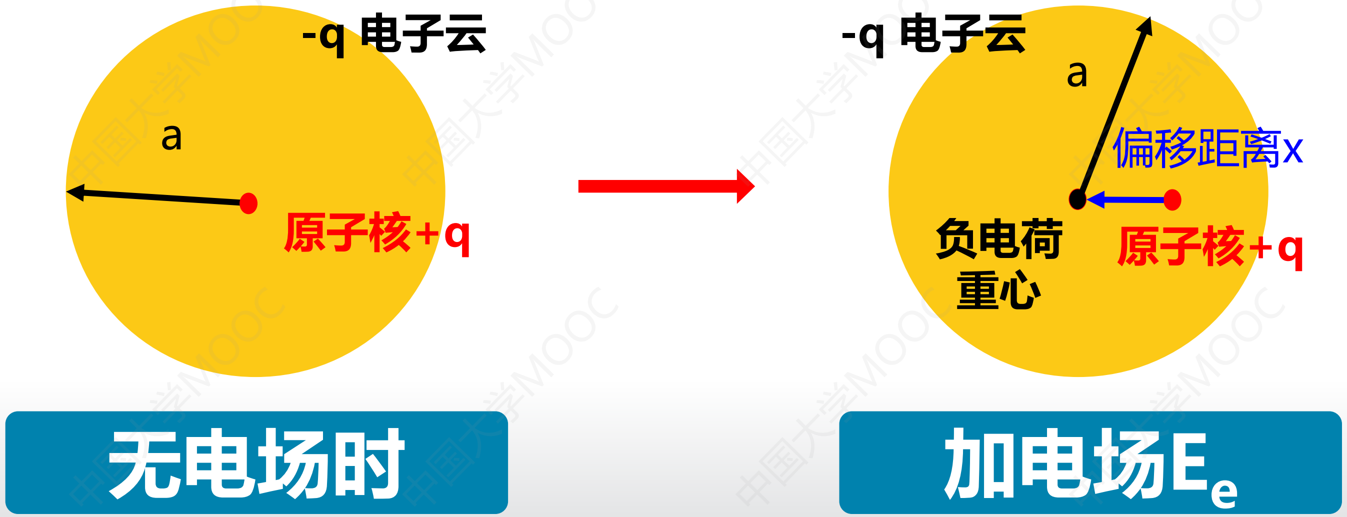
◆电介质极化机制

在电场作用下，任何电介质都有电子位移极化发生，原子，分子，离子的电子位移极化产生的感应偶极矩： $\vec{\mu}_e = \alpha_e \vec{E}_e$

电子位移极化强度： $\vec{P}_e = n_0 \vec{\mu}_e = n_0 \alpha_e \vec{E}_e$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆球状原子模型



1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆球状原子模型

当电子云重心与原子核分离，达成平衡后：

$$qE_e = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 x^2}\left(\frac{q}{\frac{4}{3}\pi a^3}\cdot\frac{4}{3}\pi x^3\right) = \frac{q^2 x}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$$

$$x = 4\pi\varepsilon_0 a^3 E_e / q$$

◆球状原子模型

得到感应偶极矩： $\mu_e = qx = 4\pi\varepsilon_0 a^3 E_e$

再有： $\mu_e = \mathrm{a}_e E_e$

电子位移极化率： $\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 a^3$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆球状原子模型

原子半径为a，对于各种原子，合理的半径约为10^{-10}m，如果用宏观平均电场的数量级的电场$E_e=10^8$V/m，得到x的数量级10^{-14}m，大约原子半径的10^{-4}倍。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

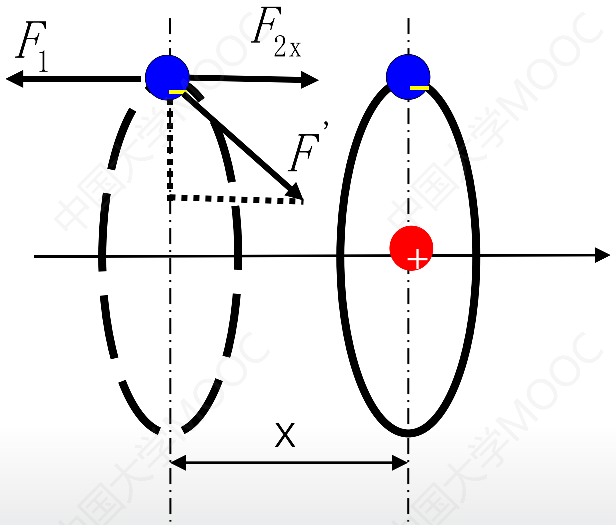
◆球状原子模型

由于a>>x,一般大小的宏观电场引起的电子云畸变很小。半径越大的原子，其电子云位移极化率一般较大，远离核的外层电子受核的束缚较弱，容易受外电场作用对极化率作出较大贡献。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆圆周轨道模型

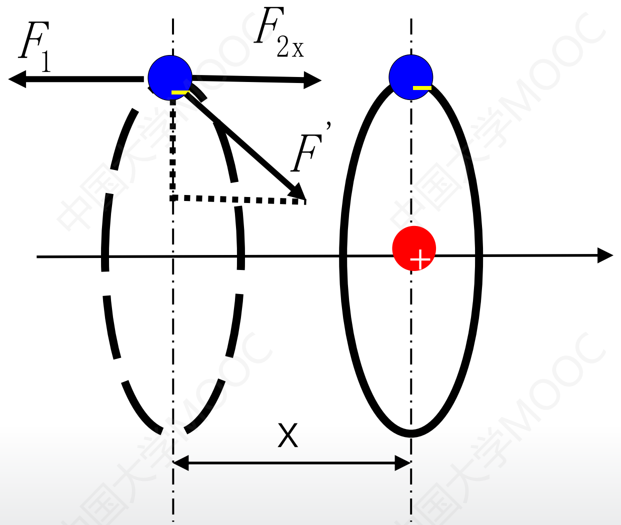
以玻尔原子模型为例，一个点电荷-q沿绕核的圆周轨道运行。



1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆圆周轨道模型

在电场作用下，轨道沿电场反方向移动距离x，受电场力作用，电子轨道平面沿反电场方向移动一微小距离x。



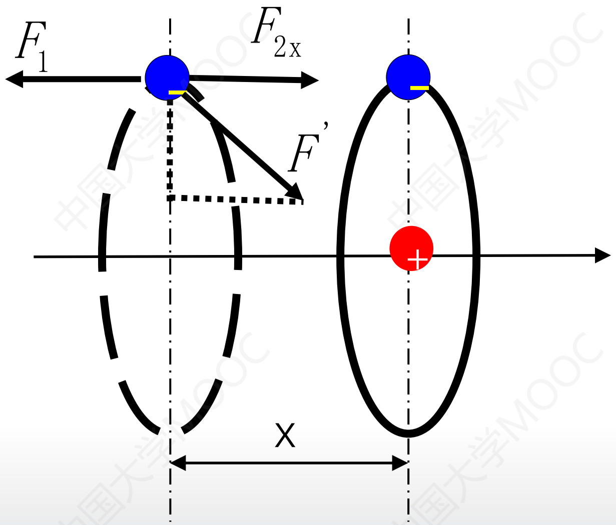
1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆圆周轨道模型

电子与核间的库仑引力:

$$F = -qE_e$$

$$F_{2x} = \frac{-q^2}{4\pi\varepsilon_0 (x^2 + a^2)} \frac{x}{(x^2 + a^2)^{1/2}} \approx \frac{-qx}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$$



1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆圆周轨道模型

平衡时： $F_1 = F_{2x}$ $\qquad x = 4\pi\varepsilon_0 a^3 E_e / q$

形成感应偶极矩： $\vec{\mu}_e = q\vec{x}$ $\qquad \mu_e = 4\pi\varepsilon_0 a^3 E_e$

极化率： $\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 a^3$

◆圆周轨道模型

这是用经典电动力学的方法，计算的氢原子的电子极化率，与球状模型的结果完全一致，较为严格的量子力学计算的结果：$\alpha_e = \frac{9}{2} 4\pi\varepsilon_0 a^3$ 其数量级都是一致的，约$10^{-40}Fm^2$。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆圆周轨道模型

多个同点原子组成的集合，这些原子的电子轨道随机取向，它们的轨道平面不都垂直于电场方向，夹角θ，则$\vec{E}_e$在$\vec{n}$方向的分量为$E_e\cos\theta$。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

两个轨道平面间距x，该原子在$\vec{n}_0$方向的感应电偶极矩$\mu=qx\cos\theta$。

在$\vec{n}$方向为$x\cos\theta$，$\mu=\mu_e\cos\theta$。

电场方向的感应偶极矩$\mu_E=\mu\cos\theta=\mu_e\cos^2\theta$。

该原子集合体在电场方向的平均感应偶极矩$\langle\mu_E\rangle=\mu_e\langle\cos^2\theta\rangle$。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

取立体角元： $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$

又由： $< \mu_E >= \mu_e < \cos^2\theta >$

且： $< \cos^2\theta >= \int_0^\pi \cos^2\theta d\Omega \Big/ \int_0^\pi d\Omega = \frac{1}{2}\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3}$

则平均感生偶极矩： $< \mu_E >= \frac{1}{3}\mu_e = \frac{4}{3}\pi\varepsilon_0 a^3 E_e = V\varepsilon_0 E_e$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

电子位移极化率（利用圆周轨道模型）：

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi\varepsilon_0 a^3 = \varepsilon_0 V$$

如果电场强度足够高，使得所有原子轨道平面垂直于电场方向：

$$<\cos^2\theta>=1 \longrightarrow \alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3$$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

◆介质球模型

把原子看成半径a，介电常数为ε的介质球，这样电介质就相当于许多介球在真空中的集合体，则介质球外电势:

$$\varphi=\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\frac{a^3}{r_3}-1\right)E_0 r\cos\theta$$

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

第一项 $\varphi' = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \frac{a^3}{r_3} E_0 r \cos\theta$ **且** $\varphi' = \frac{\mu \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$

$$\vec{\mu} = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \vec{E}_0$$

电子位移极化率（介质球模型）

$$\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon} = \varepsilon_0 V 3(\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)$$

◆球状原子极化率三种经典模型的比较

(记原子体积$V=\frac{4}{3}\pi a^3$)

序号	模型	条件	$\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0 V}$
1	球状原子模型		3
2a	圆周轨道模型	轨道⊥E_e	3
2b	圆周轨道模型	随机取向	1

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

序号	模型	条件	$\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0 V}$
3a	介质球模型	$\varepsilon_r=2$	3/4
3b	介质球模型	$\varepsilon_r=3$	6/5
3c	介质球模型	$\varepsilon_r=4$	3/2
3d	介质球模型	$\varepsilon_r=\infty$(金属球)	3

理论计算值与x射线结晶学方法测量值，所确定的原子离子半径比较见表。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

① 在元素周期表同族元素的原子中，电子位移极化率自上而下地增大。

② 同一周期元素中从左至右，电子位移极化率有增有减，如果核外价电子增多，极化率就增大，但库仑力增大又使原子半径可能减小，极化率减小，究竟是增还是减，需视哪种因素占优势。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

③ 离子都具有一定的电子结构，故同样可以用电子极化率来表征离子的电子极化能力强弱，随离子半径和价电子数增加而增大，因此负离子的电子位移极化率比正离子大。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

④ 由模型估算和实际测量的α_e不严格等于$4\pi\varepsilon_0 a^3$，凡比值$\frac{\alpha_e}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$大的粒子对极化都有较大贡献，因为电子位移极化强度$P_e = n_0 \alpha_e E_e$，$\alpha_e$值大，$P_e$大，如果原子或离子半径a较小，单位体积内的极化粒子数n_0较大，P_e亦大，ε亦大。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

在工程技术上，要想得到介电常数大的电介质，常常在介质内加入比值 $\frac{\alpha_e}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$ 大的粒子。这一原则在工程实际中具重要指导意义，例Pb^{2+}：1.89，O^{2-}：1.20，Ti^{4+}：1.04。

由这些离子组成的无机陶瓷材料，一般有较高的介电常数。

1.7.1 电介质极化机制和球状原子的电子位移极化率

⑤ 电子极化的建立时间极短，约10^{-14}~10^{-16}s，电子极化几乎是瞬时完成的，不产生能量损耗，同时电子极化率α_e与温度无关，因为温度变化不会影响原子或离子半径，不足以改变原子或离子中核外电子分布，在恒定电场中，任何电介质都要发生电子位移极化，而不管起物质组成如何。