1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

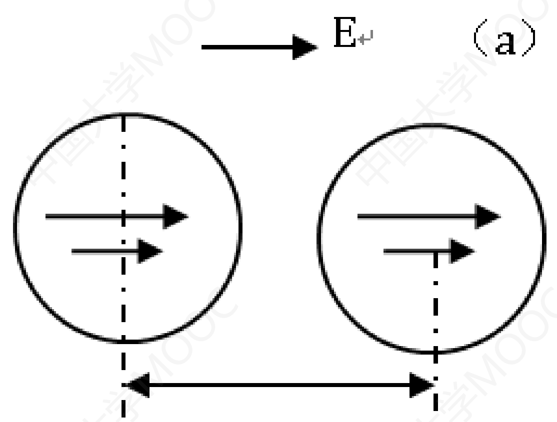
两个相同原子组成的分子，设每一原子的电子位移极化率α_e，若不计两个原子间的相互作用，α_e 线性独立，则该分子的电子位移极化$\alpha=2\alpha_e$。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

a) E平行于分子长轴,设原子的感应偶极矩$\vec{\mu}_a$,在场点$\vec{r}$处的电场强度:

$$\vec{E}_a = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{3\vec{\mu}_a\cdot\vec{r}\cdot\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_a}{r^3}\right) = \frac{\vec{\mu}_a}{2\pi\varepsilon_0 r^3}$$



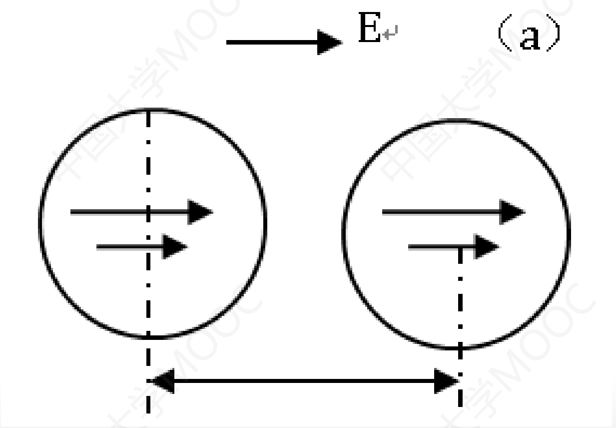
1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

$\vec{r}$ 为分子长轴，则作用于另一原子上的有效场：

$$\vec{E}_e = \vec{E} + \frac{\vec{\mu}_a}{2\pi\varepsilon_0 r^3}$$

$$\vec{\mu}_a = \alpha_e \vec{E}_e = \alpha_e \left(\vec{E} + \frac{\vec{\mu}_a}{2\pi\varepsilon_0 r^3}\right) \qquad \vec{\mu}_a = \alpha_e \vec{E} \Big/ 1 - \frac{\alpha_e}{2\pi\varepsilon_0 r^3}$$

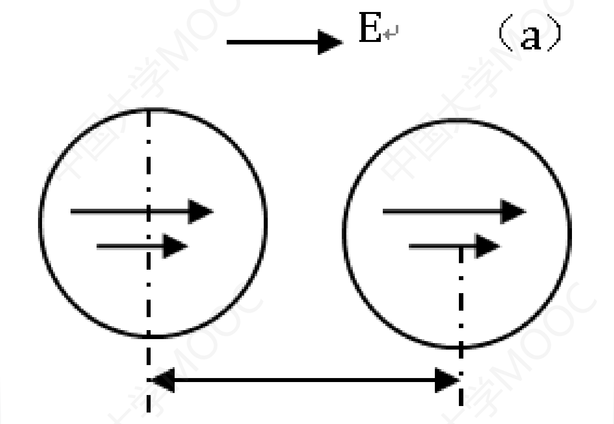


1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

该分子长轴方向的电子位移极化率α_1：

$$\alpha_1 = 2\alpha_e \Big/ 1 - \frac{\alpha_e}{2\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{2\alpha_e}{1 - 2(a/r)^3} > 2\alpha_e$$

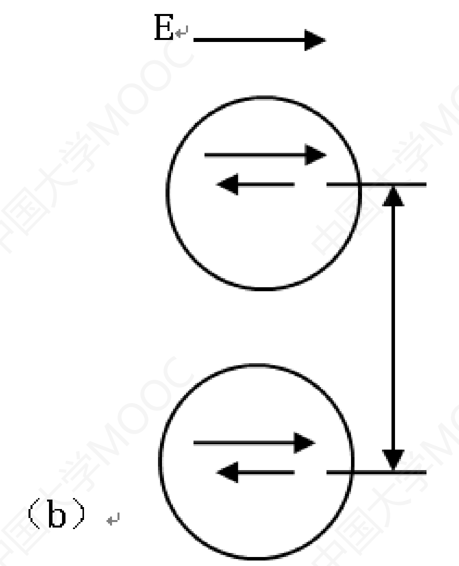


1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

b) E垂直于分子长轴,设原子的感应偶极矩$\vec{\mu}_b$,在场点$\vec{r}$处的电场强度：

$$\vec{E}_b=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{3\vec{\mu}_b\cdot\vec{r}\cdot\vec{r}}{r^5}-\frac{\vec{\mu}_b}{r^3}\right)=-\frac{\vec{\mu}_b}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$



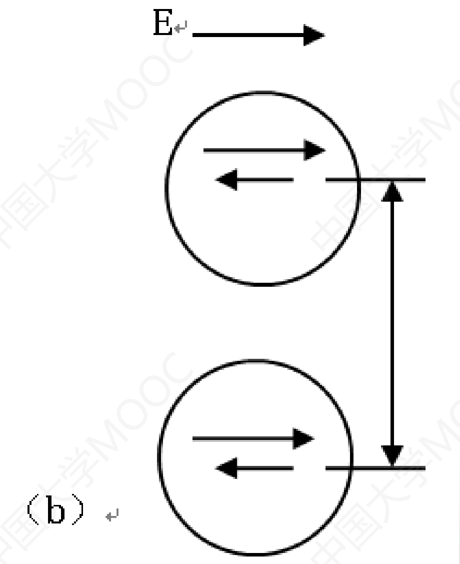
1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

作用于另一原子上的有效场:

$$\vec{E}_e = \vec{E} - \frac{\vec{\mu}_a}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

$$\vec{\mu}_b = \alpha_e \vec{E}_e = \alpha_e(\vec{E} - \frac{\vec{\mu}_a}{4\pi\varepsilon_0 r^3}) \qquad \vec{\mu}_b = \alpha_e \vec{E} \Big/ 1 + \frac{\alpha_e}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

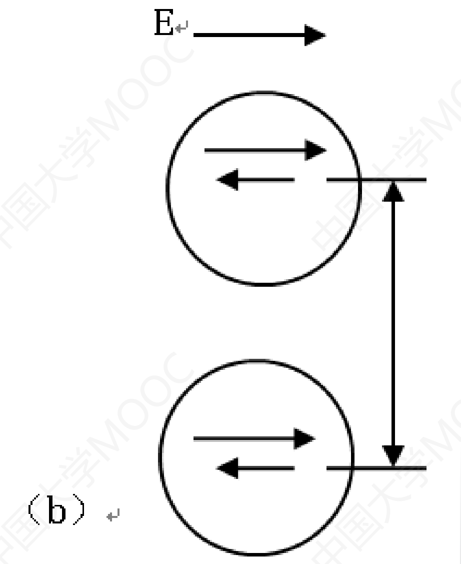


1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

电场垂直分子长轴方向的电子位移极化率α_2:

$$\alpha_2 = 2\alpha_e \Big/ 1 + \frac{\alpha_e}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{2\alpha_e}{1+(a/r)^3} < 2\alpha_e$$



1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

$\alpha_1 > \alpha$　　$$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 = 2\alpha_e\left[\frac{1}{1-2(a/r)^3} - \frac{1}{1+(a/r)^3}\right]$$

2

Δα表示非球状分子的电子位移极化率的各向异性，是一个重要的分子参数。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

$\because \quad \dfrac{a}{r} \le \dfrac{1}{2} \qquad \dfrac{a^3}{r^3} \le \dfrac{1}{8}$

$$1-\frac{2a^3}{r^3} \approx 1+\frac{2a^3}{r^3} \qquad \frac{1}{1+\frac{a^3}{r^3}} = 1-\frac{a^3}{r^3}$$

$$\Delta\alpha = 6\alpha_e\left(\frac{a}{r}\right)^3$$

一般地，非球状分子的电子位移极化率一般需要用二阶张量表示。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

可见，一个双原子分子的极化率不是一个标量，而是具有两个主值的张量，主值沿长轴的α_1，和沿短轴的α_2（$\alpha_2<\alpha_1$）。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

对于可以近似看作具有三个主轴的一般椭球分子，具有三个极化率，沿长轴的α_1，沿短轴的α_3（$\alpha_3<\alpha_1$），沿较长轴的α_2，且$\alpha_3<\alpha_2<\alpha_1$。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆双原子分子的简化模型

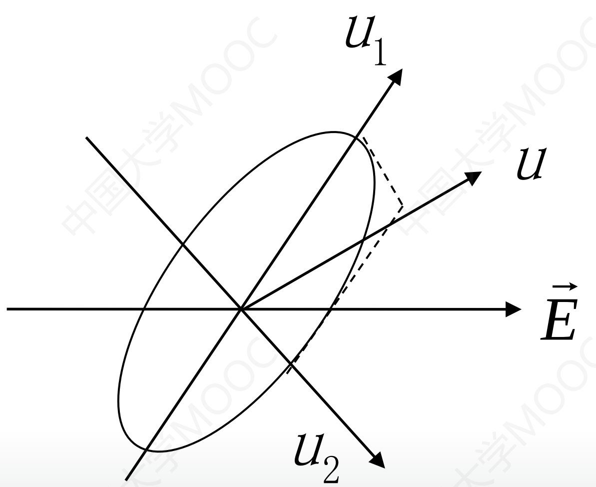
上述a、b两种组态中，感应偶极矩与外电场方向一致，它们在电场中的势能最低，$W_a=-\mu_a E$，$W_b=-\mu_b E$，此时极化分子处于稳定状态。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

回转椭球：

一个非球状分子可简化成两个短轴相等的回转椭球分子模型。



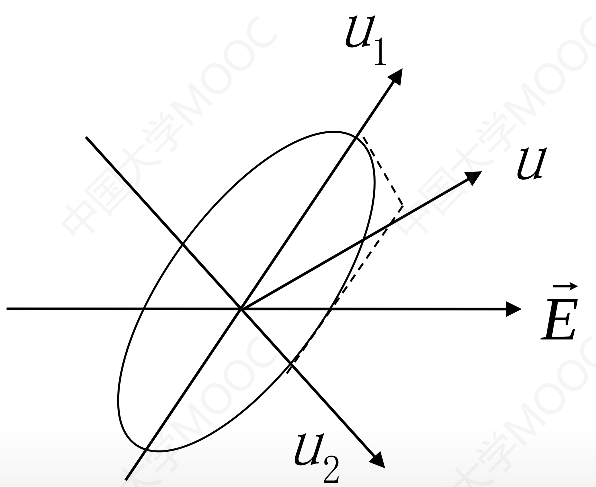
1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

如何求得感生偶极矩？

把电场$\vec{E}$（任意方向）分解在分子轴上：

$$E_1 = E\cos\theta \quad E_2 = E\sin\theta \quad E_3 = 0$$

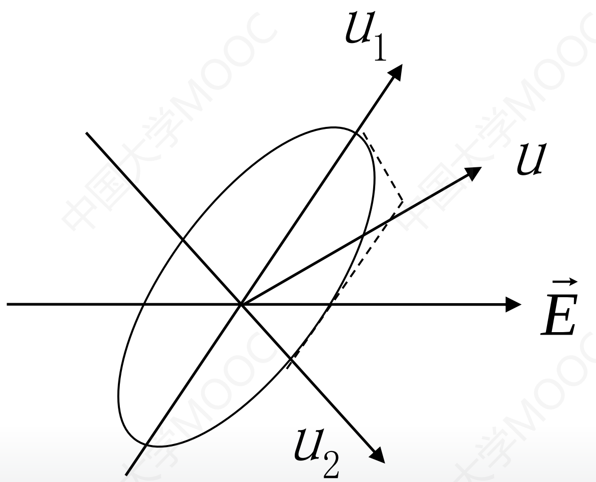


1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

E_1在分子长轴方向， E_2在分子短轴方向。

$$\mu_1 = \alpha_1 E_1 \cos\theta$$
$$\mu_2 = \alpha_2 E_2 \sin\theta$$



1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

感生偶矩： $\vec{\mu}=\vec{\mu}_1+\vec{\mu}_2=\alpha_1\vec{E}_1+\alpha\vec{E}_2$

由于$\alpha_1\neq\alpha_2$，$\vec{\mu}$ 的方向与电场方向$\vec{E}$ 不一致，$\vec{\mu}$ 在$\vec{E}$ 方向的分量：

$$\mu_E=\mu_1\cos\theta+\mu_2\sin\theta=(\alpha_1\cos^2\theta+\alpha_2\sin^2\theta)E=(\Delta\alpha\cos^2\theta+\alpha_1)E$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

在电场的作用下，分子的电矩增加d $\vec{\mu}$时，其能量增量：

$$dW_{\mu} = -\vec{E} \cdot d\vec{\mu} = -(\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (d\vec{\mu}_1 + d\vec{\mu}_2)$$

$$= -(E_1 d\mu_1 + E_2 d\mu_2) = -(\alpha_1 E_1 dE_1 + \alpha_2 E_2 dE_2)$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

当电场由零增大到E，上式积分：

$$W_\mu = -\left(\frac{\alpha_1}{2}E_1^2 + \frac{\alpha_2}{2}E_2^2\right) = -\left(\frac{1}{2}\mu_1 E_1 + \frac{1}{2}\mu_2 E_2\right)$$

$$= -\frac{1}{2}(\mu_1\cos\theta + \mu_2\sin\theta)E = -\frac{1}{2}\vec{\mu}\cdot\vec{E}$$

$$= -\frac{1}{2}(\Delta\alpha\cos^2\theta + \alpha_2)E^2$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

分子在电场中受转矩：

$$d\vec{M} = d\vec{\mu} \times \vec{E} = (d\vec{\mu}_1 + d\vec{\mu}_2) \times (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) = d\vec{\mu}_1 \times \vec{E}_2 + d\vec{\mu}_2 \times \vec{E}_1$$

$$dM = d\mu_1 E_2 - d\mu_2 E_1$$

$$= \alpha_1 E_2 dE_1 - \alpha_2 E_1 dE_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)\cos\theta \sin\theta E dE$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

垂直纸面指向纸面为正，当电场由零增大到E，上式积分：

$$M=\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)\cos\theta\sin\theta E^2=\frac{1}{2}\Delta\alpha\cos\theta\sin\theta E^2$$

$$\vec{M}=\frac{1}{2}\vec{\mu}\times\vec{E}$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

可见W_μ对角θ和极化率的各向异性参数Δα相关，若Δα=0，则W_μ不依赖于θ，同时分子所受电场转矩M=0，相当于球形分子或原子。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

若Δα>0，则W_μ随θ变化，分子受到电场转矩作用，趋向于使W_μ降低，当θ=0，π；M=0，$W_\mu = -\frac{1}{2}(\Delta\alpha + \alpha_2)E^2 = -\frac{\alpha_1}{2}E^2$ 最低，稳定位置；$\theta = \frac{\pi}{2}$，$W_\mu = -\frac{\alpha_2}{2}E^2$为最大值，M=0不稳定平衡位置。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

一般椭球，电场三个分量E_1，E_2，E_3。
极化粒子获得一个感生偶矩$\vec{\mu}$，具有三个分量μ_1，μ_2，μ_3。

线性关系：$\mu_j = \sum_{i=1}^{3} \alpha_{ij} E_i$ (j=1,2,3)　故 $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆回转椭球分子模型

α是3*3矩阵，9分量。

如果使$\vec{E}$变化$d\vec{E}$，感应偶极子势能改变。

$$dW = -\vec{E}\cdot d\vec{\mu} = -\sum_{j=1}^{3} E_j d\mu_j = -\sum\sum \alpha_{ji} E_j dE_i = -\sum_{i=1}^{3} E_i d\mu_i = -\sum\sum \alpha_{ij} E_i dE_j$$

可以得到$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

故α是对称矩阵，包含六个元素，把坐标轴选在椭球主轴，则非对角矩阵元为零，剩下一个对角矩阵：

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

回转椭球：

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆各向异性的偶极分子

偶极分子的固有偶极矩$\vec{\mu}_0$，则分子的势能：

$$W_\mu = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E} - \frac{1}{2}\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu_0 E \cos\theta - \frac{1}{2}(\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_2)E^2$$

转矩： $\vec{M} = \vec{\mu}_0 \times \vec{E} + \frac{1}{2}\vec{\mu} \times \vec{E}$

指向垂直纸面： $M = \mu_0 E \sin\theta + \frac{1}{2}\Delta\alpha \sin\theta \cos\theta E^2$

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆各向异性的偶极分子

θ=π,0；π为平衡位置，且 $\frac{d^2W_\mu}{d\theta^2}=\mu_0 E\cos\theta+\Delta\alpha E^2\cos 2\theta$

θ=0； $W''_\mu=\mu_0 E+\Delta\alpha E^2>0$ 稳定平衡

θ=π； $W''_\mu=\Delta\alpha E^2-\mu_0 E$ 取决于正负号

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆各向异性的偶极分子

定义： $E_0 = \dfrac{\mu_0}{\Delta\alpha}$

$$W''_{\mu} = \Delta\alpha E(E - E_0) = \begin{cases} >0 & (E>E_0) & \text{稳定} \\ <0 & (E<E_0) & \text{不稳定} \\ =0 & (E=E_0) & \text{亚稳定} \end{cases}$$

所受电场转矩为零。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆各向异性的偶极分子

另一平衡位置 θ'

$$\mu_0+\Delta\alpha\cos\theta E=0\qquad \cos\theta'=-\frac{\mu_0}{\Delta\alpha E}=-\frac{E_0}{E}$$

当$\mu_0<E\Delta\alpha$，θ'才存在。在第一，第二象限，$E>E_0$，不稳定；$E=E_0$，$\theta'=\pi$，不稳定；$E<E_0$，不存在。

1.7.2 非球状分子的电子位移极化率

◆各向异性的偶极分子

所受电场转矩不为零，此时： $M = \frac{1}{2}\mu_0 E \sin\theta'$

$$W_\mu = \begin{cases} -\mu_0 E - \frac{\alpha_1}{2}E^2 & \theta=0 \\ \mu_0 E - \frac{\alpha_1}{2}E^2 & \theta=\pi \\ \frac{\mu^2{}_0}{2\Delta\alpha} - \frac{\alpha_2}{2}E^2 & \theta=\theta' \end{cases}$$