对于极性电介质分子具有固有偶极矩,40。

在电场作用下,对极化的贡献除了电子位移极化外,最主要的则是极性分子转向极化的贡献。

热运动下, 偶极矩空间取向的几率相同, 故极性电介质

$$\sum \vec{\mu}_{0} = 0$$

在电场作用下,偶极 分子在电场方向取向, 热运动阻碍分子在电 场方向的取向

在一定温度和电场作用下,达到一个新的统计平衡

在电场方向出现宏观 偶极矩——偶极矩转 向极化 偶极子在空间各方向 取向的几率不再相同, 沿电场方向取向几率 大于其它方向的几率

转向极化由于受到分子热运动的无序化作用, 电场的有序化作用以及极性分子间的长程作用, 故这种极化的建立需较长时间约 10⁻⁸ ~ 10⁻² *s* 甚至更长, 属于慢极化形式, 伴随有能量损耗。

所以在不同的频率乃至工频交变电场中, 就可能发生极化建立跟不上电场变化的情况, 出现介电常数减小,出现介电弛豫。

◆自由点偶极子转向极化

不考虑偶极分子间的相互作用,即不考虑偶极子间的相互作用,只考虑受热运动的支配,这就是自由偶极子。

自由偶极子的聚集相当于极性气体。

当存在外电场时,各分子受转矩作用, 趋于使它们取向与外电场平行, 但热运动抵抗这种趋势,使体系最后达 到一个新的统计平衡,沿外电场方向取 向的偶极子比和它反向的偶极子数目多。

所以体系变成一个各向异性体,具有时间常数 (称之偶极子弛豫时间)并且沿外电场取向的偶极子的平均分量终达一个稳定正值。

所有分子的偶极矩沿电场方向的统计 平均分量:

$$<\mu_E>=\mu_0<\cos\theta>$$
 为电场与偶极子间的夹角

 $\cos \theta$ 的统计系统平均值

正则分布 (Canoncical distribution)

热源A',体系A,处于状态r,能量为W,接触后达到热平衡,则状态r出现的几率密度:

$$G_r = C'e^{-W_r/kT}$$

C'为常数,K为波尔兹曼常数,T为热源温度

设A为一偶极分子,为除A以外的所有 偶极分子组成的热源

 W_r 为A偶极分子的总能, $W_r = W_a + W_\mu$

前者为动能, $\overline{W}_a = \frac{3}{2}KT$

后者 W_{μ} 为电场中的势能(不计重力势能)

$$G_r = C'e^{-W_a - W_\mu / KT} = Ce^{-W_\mu / KT}$$

$$W_{\mu} = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_e = -\mu_0 E_e \cos \theta$$

$$\theta:0\sim\pi$$

 $G_r(W_\mu)$ 为几率密度, $G_r(W_\mu)dW_\mu$ 表示在势能 $W_\mu \sim W_\mu + dW_\mu$ 范围内找到偶极分子A的几率

$$G_r(W_{\mu})dW_{\mu} = Ce^{\mu_0 E_e \cos\theta/KT}dW_{\mu} \qquad dW_{\mu} = \mu_0 E_e \sin\theta d\theta$$

设单位体积中粒子数为 n_0 , 则 $n_0G_r(W_\mu)dW_\mu$ 为在单位体积中在势能 $W_\mu \sim W_\mu + dW_\mu$ 范围内的分子数

$$dn = n_0 G_r(W_{\mu}) dW_{\mu} = n_0 A e^{\mu_0 E_e \cos \theta / KT} \sin \theta d\theta$$

$$dn = n_0 A e^{\mu_0 E_e \cos \theta / KT} d\Omega$$

dn 表示在单位体积内,在 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 方向内取向的偶极子分子数,或在立体角 $\Omega \rightarrow \Omega + d\Omega$ 内找到偶极子的分子数。

故单位体积内在立体角 $\Omega \to \Omega + d\Omega$ 偶极分子的偶极矩在电场方向分量

$$dm_E = \mu_0 \cos \theta dn = \mu_E dn$$

 m_E 为单位体积内偶极分子在电场方向的分量和。

求平均
$$<\mu_{E}>< dn> = \longrightarrow = \frac{\int dm_{e}}{n_{0}}$$
 $= \frac{\int dn}{n_{0}}$ $\int dn = n_{0} = An_{0} \int_{0}^{\pi} e^{\mu_{0}E_{e}\cos\theta/KT}\sin\theta d\theta$ $= \frac{\int dm_{E}}{\int dn} = \frac{\int dm_{E}}{n_{0}} \left(= \mu_{0} \frac{\int_{0}^{\pi}\cos\theta e^{\mu_{0}E_{e}\cos\theta/KT}\sin\theta d\theta}{\int_{0}^{\pi}e^{\mu_{0}E_{e}\cos\theta/KT}\sin\theta d\theta} \right)$ $<\cos\theta> = \frac{\int_{0}^{\pi}\cos\theta e^{\mu_{0}E_{e}\cos\theta/KT}\sin\theta d\theta}{\int_{0}^{\pi}e^{\mu_{0}E_{e}\cos\theta/KT}\sin\theta d\theta}$

$$y = \cos \theta \qquad x = \frac{\mu_0 E_e}{KT}$$

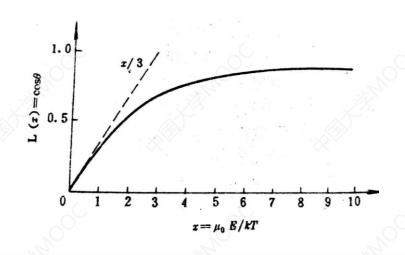


$$<\cos\theta> = < y> = \int_{-1}^{1} y e^{xy} dy / \int_{-1}^{1} e^{xy} dy = \frac{e^{x} + e^{-x}}{e^{x} - e^{-x}} - \frac{1}{x} = cthx - \frac{1}{x} = L(x)$$

称Langevin函数。

随着x增大,即 $\frac{E_e}{T}$ 增大, $<\cos\theta>$ 从0增到1,这是因为 $<\cos\theta>$ 增大,电场的取向作用压倒温度的扰乱作用,使所有偶极子都趋向与外电场平行,达到饱和。

$$<\cos\theta> = L(x) = \frac{x}{3} - \frac{1}{45}x^3 + \frac{2}{945}x^5 - \dots$$



X温度不太低, 电场不太高

$$<\mu_E>=\mu_0<\cos\theta>\approx \frac{{\mu_0}^2}{3KT}E_e$$

$$<\cos\theta> = \frac{x}{3} = \frac{\mu_0 E_e}{3KT}$$

偶极子转向极化率 $\alpha_{\mu} = \frac{\mu_0^2}{3KT}$

与温度有关,与温度成正比,温度愈高,热运动加剧,转向极化降低。

一个典型偶极子:两个相距1Å的电荷(±)

外电场
$$E = 10^6 v/m$$

环境温度
$$KT = \frac{1}{4}ev$$

$$\frac{\mu_0 E_e}{KT} = \frac{10^{-10} e \times 10^6 \times 40}{e} = 4 \times 10^{-3} << 1$$

郎之万函数所表示的体系只在原点附近才有物理意义

$$\alpha_{\mu} = \frac{{\mu_0}^2}{3KT} = \frac{10^{-20} e^2 \times 40}{3e} = \frac{40}{3} 10^{-20} e = \frac{40}{3} \times 1.6 \times 10^{-20} \times 10^{-19} \approx 10^{-38} Fm^2$$

电子位移极化率与离子位移极化率均为 10⁻⁴⁰ Fm² 量级,故转向极化率比位移极化率高得多。