

三、非球状偶极子转向极化

假设分子是各向异性，具有一个对称轴，
有两个极化率分量：

α_1 是平行于长轴的极化率

α_2 是沿短轴方向的极化率

固有偶极矩 μ_0 平行于长轴，

各向异性极化率 $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$

平均极化率 $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\alpha_2)$

三、非球状偶极子转向极化

这是偶极分子的电子位移极化，因此偶极分子的极化包括电子位移极化和自由点偶极子转向极化两部分。

三、非球状偶极子转向极化

在电场作用下，单个椭球偶极分子的偶极矩在电场方向的分量 μ_E 及其在电场中的势能 W_μ ：

$$\mu_E = (\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_2)E + \mu_0 \cos \theta$$

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

三、非球状偶极子转向极化

对于有很多分子组成的电介质，求 μ_E 的平均值

$$\langle \mu_E \rangle = \mu_0 \langle \cos \theta \rangle + \Delta\alpha \langle \cos^2 \theta \rangle + \alpha_2 E = \frac{\int_0^\pi \mu_E e^{-W_\mu / KT} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \mu e^{-W_\mu / KT} 2\pi \sin \theta d\theta}$$

$$\text{令 } y = \cos \theta \quad x = \frac{\mu_0 E}{KT} \quad z = \frac{\Delta\alpha E^2}{2KT} \quad \beta = \frac{2z}{x_2} = \frac{\Delta\alpha}{\mu_0^2} KT$$

三、非球状偶极子转向极化

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle y \rangle = \int_{-1}^1 y e^{xy+zy^2} dy / \int_{-1}^1 e^{xy+zy^2} dy$$

$x \ll 1 \quad z \ll 1$ 把指数展开

$$\exp(yx + zy^2) = 1 + yx + \left(z + \frac{x^2}{2}\right)y^2 + \dots$$

三、非球状偶极子转向极化

故 $\langle \cos \theta \rangle = \langle y \rangle = \frac{x}{3} [1 - (1 - 2\beta) \frac{x^2}{15} + \dots]$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{45} (1 + \beta) x^2 + \dots$$

则 $\langle \mu_E \rangle = (\bar{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3KT}) E - (1 - 4\beta - 2\beta^2) \frac{\mu_0^4 E^3}{45K^3 T^3} + \dots$

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ 的值从 $\frac{1}{3}$ 变到1, $\frac{1}{3}$ 是对应于随机取向的分子, 1对应于所有分子平行或反平行于电场E的方向。

三、非球状偶极子转向极化

引入一个量 S : $S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2}$

当 $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$, $S = 0$, 随机取向;

当 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, $S = 1$, 完全有序。

S 从0变到1, 它表示体系的取向度,
称为序参数。

三、非球状偶极子转向极化

非球状极性分子偶极矩，在电场方向的平均值 $\langle \mu_E \rangle$ 除线性项外，还有非线性项，三阶项的符号取决于 β 值。

三、非球状偶极子转向极化

如果 $\beta_0 = 0.224$, $1 - 4\beta - 2\beta^2 = 0$ 在很宽的电场强度范围内, $\langle \mu_E \rangle$ 随电场增大而线性地增大, 直到五阶项才开始起作用。

三、非球状偶极子转向极化

若 $\beta < 0.224 = \beta_0$, $1 - 4\beta - 2\beta^2 > 0$, β 值小,
固有偶极矩 μ_0 起主导作用, 它对 $\langle \mu_E \rangle$
具有饱和效应, 在高场或低温下, 极化趋
向饱和, 直至偶极子趋向于电场平行为止。

三、非球状偶极子转向极化

若 $\beta > \beta_0 = 0.224$, $1 - 4\beta - 2\beta^2 < 0$, β 值大, 电子位移极化率各向异性, $\Delta\alpha$ 起主导作用, 它对 $\langle \mu_E \rangle$ 具增强效应, $\langle \mu_E \rangle$ 随电场三次项非线性增加, 不是线性增加, 这是反饱和情况。

三、非球状偶极子转向极化

若 $\beta \rightarrow \infty$ ($\mu_0 = 0$, 非极性分子)

$$\langle \mu_E \rangle = \bar{\alpha} E + \frac{2(\Delta\alpha)^2}{45KT} E^3 + \dots$$

随电场增加很快，这也是反饱和情况。

三、非球状偶极子转向极化

$\langle \mu_E \rangle$ 式中关于E的三阶项，如果它主要来源于固有偶极矩，则具有饱和效应，如果来源于各向异性极化率，则有一个增强效应（反饱和效应）。