1.6.1 Onsager有效电场

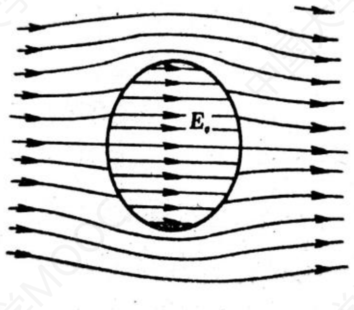
◆昂沙格（Onsager）有效电场

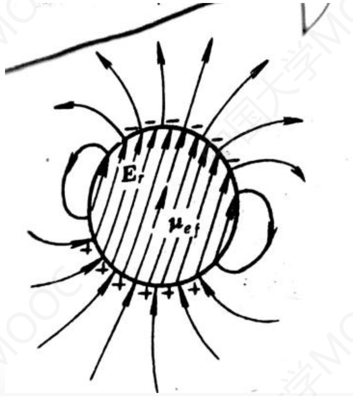
Onsager提出了极性液体电介质中，液体分子极化有效电场的计算方法，用来解释Mossotti catastrophe灾难（$\varepsilon \to \infty$）不会发生的原因。

XJTU

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager模型

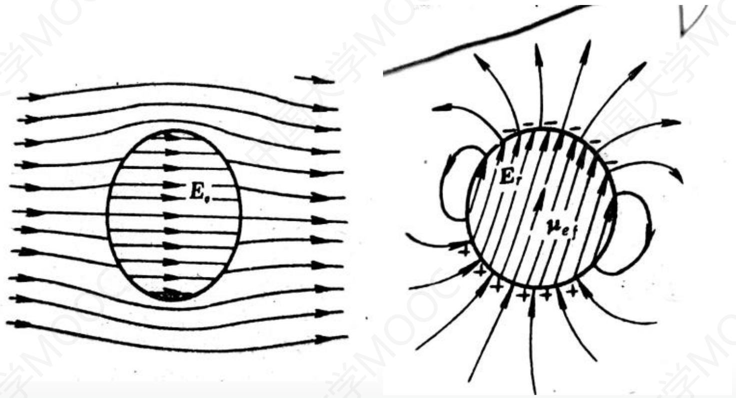




连续均匀的极性电介质，考察一偶极分子μ，固有偶极矩μ_0，电介质宏观平均电场E，从电介质中挖出一个空腔球。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager模型

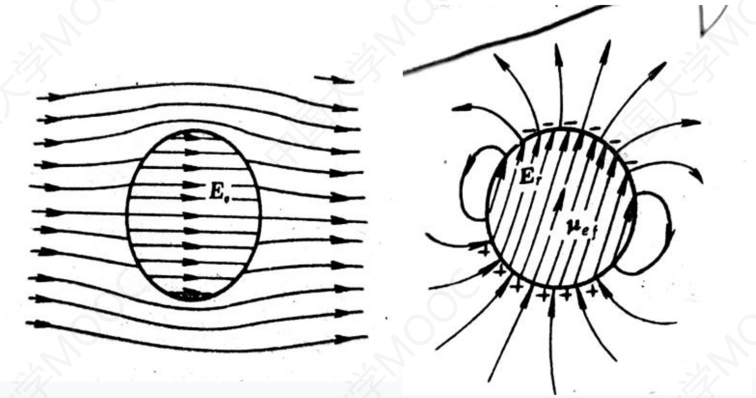


以μ为中心，a为半径，球内只有这一个液体分子，且看成点偶极子，单位体积中分子数n0，

有: $$n_0 \frac{4}{3}\pi a^3 = 1$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager模型



球腔的体积恰好等于系统中每个分子平均占据的空间，这个分子的总电偶极矩为：

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}_e$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

E_e是作用该极性分子上的有效场。

E_e如何计算呢?

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

先把假想的点偶极子从空腔球中取走，只留下空球，若外加宏观平均电场，则在空球内引起的电场E_c称空腔电场。

$$\vec{E}_c = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1}\vec{E} = g\vec{E} \qquad g = \frac{3e_r}{2e_r + 1} > 1$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

E_c是均匀的，且比E强，外电场消失，E_c随之消失。E_c之所以大，包括了E使介质极化在球内腔产生的束缚电荷的电场E_p'，其方向与E相同。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

另外，无外电场时，将点偶极子位于球心，点偶极使周围电介质极化，在其球内表面产生束缚电荷，这些面电荷所建立的电场E_r反过来作用于球心的点偶极子上，故E_r称反作用场。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

$$\vec{E}_r = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{4\pi\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)a^3}\vec{\mu} = f\vec{\mu} \qquad f = \frac{2(e_r - 1)}{4pe_0(2e_r + 1)a^3} > 0$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

当外电场为E时，作用于球心点偶极子上的有效电场：

$$\vec{E}_e = \vec{E}_c + \vec{E}_r$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha_e \vec{E}_e = \vec{\mu}_0 + \alpha_e g \vec{E} + \alpha_e f \vec{\mu}$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

反作用电场$\vec{E}_r$与偶极矩同向，只能使点偶极子拉长，产生极化（固有偶极矩为μ_0）则该分子的极化是电子位移极化，$\alpha \to \alpha_e$，不会使其转向，空腔电场$\vec{E}_e$并不与偶极平行，所以能使偶极矩$\vec{\mu}$转向。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \frac{3\varepsilon_r\alpha_e}{2\varepsilon_r + 1}\vec{E} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)\alpha_e\vec{\mu}}{4\pi\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)a^3}$$

$$= \vec{\mu}_0 + \frac{3\varepsilon_r\alpha_e\vec{E}}{2\varepsilon_r + 1} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)n_0}{(2\varepsilon_r + 1)3\varepsilon_0}\alpha_e\vec{\mu}$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

ε_r为低频相对介电常数

$$g = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \qquad f = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3(2\varepsilon_r + 1)} = \frac{2n_0(\varepsilon_r - 1)}{3\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)}$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha_e g\vec{E} + \alpha_e f\vec{\mu}$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

$\vec{\mu}$ 可以看成两部分矢量之和，其一沿$\vec{\mu}_0$方向，使偶极子拉长，设$\vec{\mu}'$，其二空腔场$\vec{E}_c$使$\vec{\mu}$转向$\vec{E}_c$方向，即$\vec{E}$方向设$\vec{\mu}''$。

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}' + \vec{\mu}'' = \vec{\mu}_0 + \alpha_e g\vec{E} + \alpha_e f(\vec{\mu}' + \vec{\mu}'')$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

$\vec{\mu}' = \vec{\mu}_0/(1-\alpha_e f)$ $\vec{\mu}'$ 有效固有偶极矩

$\vec{\mu}_0$ 固有偶极矩

$\vec{\mu}'' = \alpha_e g\vec{E}/(1-\alpha_e F)$ $\vec{\mu}''$有效感应偶极矩

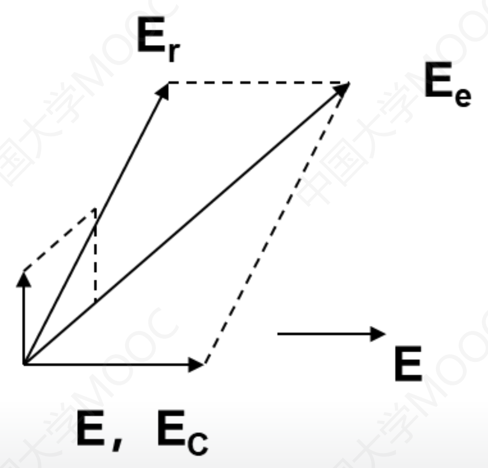
$\vec{\mu} = (\vec{\mu}_0 + \alpha_e g\vec{E})/(1-\alpha_e f)$ $\vec{\mu}$ 总有效偶极矩（固有+感应）

XJTU

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

$$\vec{E}_e = g\vec{E} + f\vec{\mu} = \frac{1+\alpha_e f}{1-\alpha_e f} g\vec{E} + \frac{f}{1-\alpha_e f}\vec{\mu}_0$$



1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

对于非极性液体 $\mu_0 = 0$

则 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha_e \vec{E}_e = \alpha_e \vec{E}_e$

Onsager有效场：$\vec{E}_e = \dfrac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1}\vec{E} + \dfrac{n_0 2(\varepsilon_r - 1)}{3\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)}\alpha_e \vec{E}_e$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager有效电场

考虑到 $P = n_0 \alpha_e E_e = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E$

$$\vec{E}_e = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1}\vec{E} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{3\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)}\vec{E} = \frac{9\varepsilon_r + 2(\varepsilon_r - 1)^2}{3(2\varepsilon_r + 1)}\vec{E} = \frac{\varepsilon_r + 2}{3}\vec{E}$$

当固有电矩为零时（非极性介质），Onsager有效场等于Lorentz有效场。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

Onsager理论研究主要目的是在于说明莫索缔（Mossotti）灾难不会在极性介质中发生，他近似的认为分子的微观极化率α与高频介电常数相联系。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

假设在不涉及固有电矩取向进化时，仍可采用Lorentz有效场的C-M方程，高频相对介电常数等于光折射率n的平方，电子极化率:

$$\alpha_e = \frac{3\varepsilon_0}{n_0}\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

$$1-\alpha_e f = \frac{3(n^2+2\varepsilon_r)}{(2\varepsilon_r+1)(n^2+2)}$$

$$1-\alpha_e f = \frac{3(n^2+2\varepsilon_r)}{(2\varepsilon_r+1)(n^2+2)}$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

Onsager有效场：

$$\vec{E}_e=\frac{\varepsilon_r(n^2+2)}{2\varepsilon_r+n^2}\vec{E}+\frac{2(\varepsilon_r-1)(n^2+2)}{3(2\varepsilon_r+n^2)}\frac{n_0}{3\varepsilon_0}\vec{\mu}_0$$

$$\vec{\mu}=\frac{(2\varepsilon_r+1)(n^2+2)}{3(2\varepsilon_r+n^2)}\vec{\mu}_0+\frac{3\varepsilon_0\varepsilon_r(n^2-1)}{n_0(n^2+2\varepsilon_r)}\vec{E}=\vec{\mu}'+\vec{\mu}''$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

$\vec{\mu}'$是极性分子总有效偶极矩$\vec{\mu}$在$\vec{\mu}_0$方向的分量，它可以看成是当介质中宏观平均电场等于零时，液体极性分子固有偶极矩 ,$\vec{\mu}_0$由于反电场 $\vec{E}_r$作用的结果，拉长,$\vec{\mu}_0$ 比单个极性分子的固有偶极矩 大。$\vec{\mu}_0$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

$\vec{\mu}''$ 是极性分子相对外电场 $\vec{E}$ 作用下的有效感应偶极矩， $\vec{\mu}'' = \alpha_1 \vec{E}$ ， $\alpha_1 = \dfrac{3\varepsilon_0\varepsilon_r(n^2-1)}{n_0(n^2+2\varepsilon_r)}$ 相当于极分子在外电场 $\vec{E}$ 作用下的有效极化率。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

该极性分子在有效电场 $\vec{E}_e$ 作用下的转矩:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{E}_e = \vec{\mu} \times (\vec{E}_r + \vec{E}_c)$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

$\vec{\mu}$与$\vec{E}_r$方向相同：　　$\vec{\mu}\times\vec{E}_r=0$

同时α_1与$\vec{E}_c$方向相同：　　$\alpha_1\vec{E}\times\vec{E}_c=0$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

于是:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{E}_e = \vec{\mu}' \times \vec{E}_c$$

$$M = \mu' E_c \sin\theta$$

用求热平均值的方法，得宏观极化强度：

$$\vec{P} = n_0 < \vec{\mu} > = n_0 < \vec{\mu}' > + n_0 < \vec{\mu}'' > = n_0 \overline{\mu}' + n_0 \overline{\mu}''$$

1.6.1 Onsager有效电场

$\vec{\mu}'$与$\vec{E}_c$成θ角，它在电场$\vec{E}$中的势能等于 $-\mu' E_c \cos\theta$

故μ′ 在 方向的宏观平均电偶极矩 $\bar{\mu}' = \mu' < \cos\theta >$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu' \int_0^{\pi} \cos\theta \exp\left(\frac{\mu' E_c \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu' E_c \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta \, d\theta} = \mu' L\left(\frac{\mu' E_c}{kT}\right)$$

$\mu' L\left(\frac{\mu' E_c}{kT}\right)$ 为郎之万函数

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

当μ′ E_0 << KT
时

$$m' L\left(\frac{m' E_c}{kT}\right) » \frac{m' E_c}{3kT} \qquad \overline{m'} = \frac{m'^2 E_c}{3kT} = \frac{m'^2}{3kT}\,\frac{3e_r}{2e_r+1}E$$

$\vec{\mu}''$与$\vec{E}_c$同向，其平均值，$\overline{\vec{\mu}''}=\mu''$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

$$P = n_0\bar{\mu}' + n_0\bar{\mu}'' = \frac{\mu'^2}{3kT}\frac{3n_0\varepsilon_r}{2\varepsilon_r+1}E + n_0\mu''$$

$$\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E = \frac{(2\varepsilon_r+1)^2(n^2+2)^2}{9(n^2+2\varepsilon_r)^2}\frac{\mu_0^2}{3kT}\frac{3n_0\varepsilon_r}{2+1}E + \frac{3\varepsilon_0 n_0\varepsilon_r(n^2-1)E}{n_0(n^2+2\varepsilon_r)}$$

1.6.1 Onsager有效电场

整理得Onsager方程： $$\frac{(2e_r+n^2)(e_r-n^2)}{e_r(n^2+2)^2}=\frac{n_0}{3e_0}\frac{m_0^2}{3kT}$$

考虑 $$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}-\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{3(\varepsilon_r-n^2)}{(\varepsilon_r+2)(n^2+2)}$$

$$\frac{e_r-1}{e_r+2}-\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{n_0}{e_0}\frac{m_0^2}{3kT}\frac{e_r(n^2+2)}{(2e_r+n^2)(e_r+2)} \qquad \textbf{(1)}$$

或 $$e_r=\frac{n_0 m_0^2}{9kT}\frac{(n^2+2)^2}{2e_0}+\frac{1}{2}n^2\left(1+\frac{n^2}{e_r}\right)$$

1.6.1 Onsager有效电场

当$n^2 << \varepsilon_r$（偶极子转向极化对介电常数的贡献比电子极化大得多）时：

$$\varepsilon_r \approx \frac{n_0 \mu_0^2}{9kT}\frac{(n^2+2)^2}{2\varepsilon_0} + \frac{1}{2}n^2 \approx \frac{n_0 \mu_0^2}{9kT}\frac{(n^2+2)^2}{2\varepsilon_0} \qquad (2)$$

当$n^2 \approx 1$时：

$$\varepsilon_r \approx 1 + \frac{n_0 \mu_0^2}{3kT\varepsilon_0}\frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \qquad (3)$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

上三式可以看出，无论n_0、T和μ_0为任何物理上所容许的值，所解出的低频介电常数ε_r都为有很小的正值。

Onsager成功地解释了Mossotti灾难（$\varepsilon \to \infty$）不可能出现的原因。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

局限性：但他的模型过于简单，忽略了极性分子与近邻的强烈作用而引起的各种复杂的排列规律，将理论结果用于定量计算是将会引起较大误差。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

对非极性液体，$\mu_0=0$，$\varepsilon_r=n^2$，Onsager方程转化Clausius-Mossotti方程：

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}=\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{n_0\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

Onsager模型只考虑了分子间远程相互作用，而忽视了分子的近程作用，对于由氢键联系的近程力较强的强极性液体（水，酒精），所得结果与实际结果偏差较大，这是Onsager理论不足之处。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

Onsager理论作为极性介质极化问题的第一个近似理论，始终受到电介质理论领域内理论工作者和实验工作者们的重视。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

Onsager由于把周围所给分子的媒介看成了具有宏观介电常数ε_r的连续介质，没有考虑该极性分子与它最近邻的分子相互作用。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

同时，未考虑对于许多液体实际存在的非偶极分子的相互作用，因此，对存在有强烈的分子互作用的许多介质来说，实验结果与计算结果发生较大偏差。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

为进一步发展极化理论，必须考虑分子间相互作用，这应用统计方法，Kirkwood提出一种统计理论，该理论比较复繁。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

得出Kirkwood方程：

$$\frac{(\varepsilon_r - n^2)(2\varepsilon_r + n^2)}{\varepsilon_r (n^2+2)^2} = \frac{n_0}{3\varepsilon_0}\frac{\mu_0^2 g}{3kT}$$

g为Kirkwood校正系数，其值与极性分子的近邻结构有关。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

按照Kirkwood公式，计算出的极性液体介质的介电常数值，比Onsager公式更接近实验结果，Kirkwood理论前进了一大步。

1.6.1 Onsager有效电场

◆Onsager方程

由于所含校正系数g，到目前为止，只能根据实测介电常数来推算，大大降低了Kirkwood公式的实用价值。