Изв. АН Армянской ССР, Физика, 9, 49—57 (1974)

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В. П. ПЕТРОСЯН

В работе проводится анализ формулы дисперсии вещества, полученной при помощи статистической теории поляризации полярных диэлектриков. Показано, что эта теория не полностью охватывает физическую природу процесса поляризации. В частности, в ней не учитываются потери энергии поля, связанные с изменением характера межмолекулярного взаимодействия в локальных областях диэлектрика при образовании автоколебательных движений диполя. Учет этого условия приводит к формуле, качественно согласующейся с данными эксперимента.

1. Введение

Изучение зависимости дисперсии вещества $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, а ε_∞ — диэлектрическая проницаемость вещества при сверхвысоких частотах) от его молекулярных констант привело к соотношению [1, 2]

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi n}{3kT}\lambda_1\mu_0^2 a^2 g, \tag{1}$$

где n — объемная плотность диполей, μ_0 — собственный дипольный момент молекулы. Величина λ_1 в формуле (1) прдставляет собой коэффициент, связывающий поле полости G, введенное впервые Онзагером [3], со средним макроскопическим полем E. По теории Фрелиха эта величина определяется равенством

$$\lambda_1 = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}. \tag{2}$$

Параметр a, входящий в формулу дисперсии вещества, называется фактором дальнодействия и возникает в результате взаимодействия диполя с окружающей средой. Вычисленное из модельных представлений значение a определяется условием

$$a = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}. \tag{3}$$

В формулу (1) входит также фактор корреляции диполей g, который по теории поляризации полярных диэлектриков Кирквуда [4] характеризует молекулярное близкодействие. Значение g задается соотношением

$$g = 1 + \sum_{j=1}^{z} \langle \cos\gamma_j \rangle, \tag{4}$$

где z — число ближайших соседей, с которыми взаимодействует диполь, а

γ—угол, образуемый j-ым диполем с направлением оси произвольно выбранного фиксированного диполя. Усреднение $\langle\cos\gamma_j\rangle$ производится по всем видам взаимодействия диполя с ближайшими соседями.

Фактор корреляции диполей g для полимеров принимает значения, меньшие 1 [5], а с возрастанием температуры образца величина этого фактора растет, приближаясь к 1, т. е.

$$\frac{dg}{dT} > 0. \tag{5}$$

Последнее условие позволяет установить границы применимости уравнения (1) к данным по диэлектрическим параметрам полимеров.

2. Анализ формулы дисперсии вещества

Для исследования характера температурной зависимости дисперсии вещества $\Delta\varepsilon$, определяемого соотношением (1), перепишем последнее в виде

$$\Delta\varepsilon = \frac{A}{T} g, \tag{6}$$

где

$$A = \frac{4\pi n}{3k} \lambda_1 \mu_0^2 a^2. \tag{7}$$

Из формулы (6) видно, что зависимость фактора корреляции диполей от температуры образца должна приводить к изменению температурного коэффициента $\Delta\varepsilon$ исследуемого вещества. Для широкого температурного интервала величину A можно считать постоянной. Поэтому с понижением температуры образца согласно условию (5) $\Delta\varepsilon$ должна возрастать медленнее, чем $\Delta\varepsilon \infty 1/T$. Однако можно показать, что для полимеров и сильно полярных жидкостей с охлаждением образца $\Delta\varepsilon$ возрастает быстрее, чем $\Delta\varepsilon \infty 1/T$.

Для проведения анализа формулы (1) выберем функцию $f(T)$ в виде

$$f(T) = 1 + \frac{T}{\Delta\varepsilon} \frac{d\Delta\varepsilon}{dT}, \tag{8}$$

зависящем от макроскопических параметров вещества. При определении $\Delta\varepsilon$ формулой (6) функция $f(T)$ будет определяться выражением

$$f(T) = \frac{T}{g} \frac{dg}{dT}. \tag{9}$$

Последнее соотношение совместно с условием (5) показывает, что функция $f(T)$ в широком температурном интервале должна быть положительной и в пределе, в области высоких температур образца, она должна обращаться в нуль. Оказывается, что это условие для многих жидкостей и

полимеров не выполняется. Функция $f(T)$ становится положительной лишь в температурном интервале вязкого течения полимеров.

В табл. 1 приводятся вычисленные нами значения этой функции для некоторых жидкостей, экспериментальные данные по диэлектрическим параметрам которых заимствованы из работы [6]. Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что функция $f(T)$ для указанных жидкостей при комнатной температуре является отрицательной.

Таблица 1

Значения функции $f(T)$ для некоторых жидкостей при 20°С

Жидкости	$f(T)$
Метиловый спирт	−0,56
Ацетон	−0,65
Этиловый спирт	−0,68
Хлороформ	−0,21

Таблица 2

Значения функции $f(T)$ для поливинилхлорида

t°C	$f(T)$
81,3	—
87,0	−13,5
92,0	−8,70
97,0	−7,20
102,0	−6,50
127,0	−3,00
152,0	+0,05

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости ε' глицерина, полученные авторами работ [7, 8]. Огибающая всех экспериментально полученных кривых представляет собой кривую температурной зависимости ε_0 глицерина. Рассчитанные значения функции $f(T)$ глицерина для

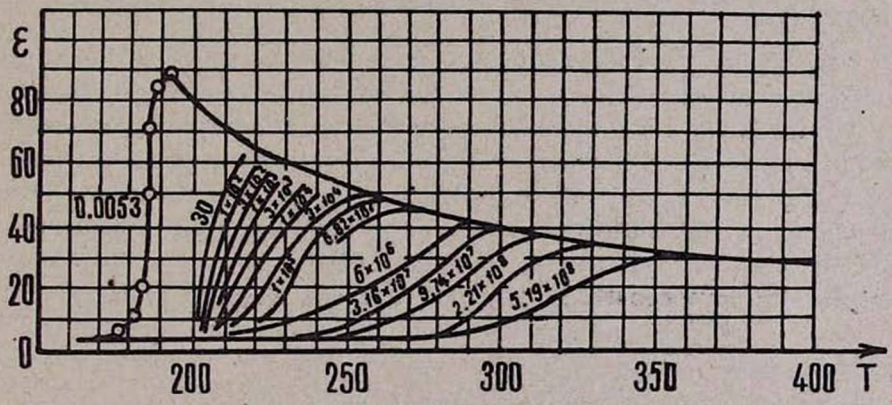

Рис. 1. Кривая зависимости ε' глицерина от температуры при различных частотах внешнего поля.

температурного интервала от 190 до 300°К изменяются в пределах от —1,72 до —0,54. Только в области высоких температур значения этой функции для глицерина приближаются к нулю и становятся положительными. Аналогичные результаты получены и для нитробензина, диэлектрические параметры которого приведены в работах [9, 10].

Для полимеров величина функции $f(T)$ возрастает по абсолютной величине, оставаясь в широком температурном интервале отрицательной по

знаку. Использование данных работы [11] для поливинилхлорида позволило рассчитать $f(T)$, значения которой приведены в табл. 2. Величина ε_∞ в этих расчетах была принята равной диэлектрической проницаемости поливинилхлорида при температуре ниже температуры его стеклования ($\varepsilon_\infty = 3{,}5$). На рис. 2 приводится кривая зависимости $\Delta\varepsilon$ от температуры для полиацетальдегида, полученная методом построения диаграмм (ε''—ε') автором работы [12]. Вычисленные значения функции $f(T)$ для этого полимера по данным рис. 2 в интервале температур от —9 до 27°С изменяются в пределах от —2,1 до —1.42.

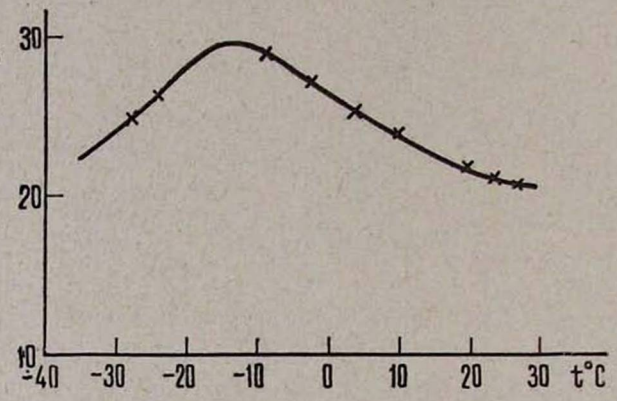

Рис. 2. Кривая зависимости $\Delta\varepsilon$ полиацетальдегида от температуры.

Существуют экспериментальные данные несколько иного характера, физическую интерпретацию которых трудно дать, пользуясь формулой (1). Исследования зависимости диэлектрических параметров полимеров от внешнего давления показали, что с увеличением давления величина $\Delta\varepsilon$ возрастает [13—15]. Этот эффект нельзя объяснить возрастанием объемной плотности диполей, так как изменение объема при этих условиях почти не наблюдается. В работах [12, 13] предлагаются две возможные концепции для объяснения этого результата: в веществе могут осуществляться условия для образования конфигурации распределения с большим значением фактора корреляции диполей и внешнее давление может привести к уменьшению частоты колебательных движений диполя. Под действием внешнего давления уменьшается свободный объем образца, поэтому должно возрасти молекулярное близкодействие и ожидается уменьшение величины g, а не его возрастание. Кроме того, изменение частоты колебательных движений диполя не отражается параметрами уравнения (1), поэтому в рамках статистической теории поляризации диэлектриков этот эффект трудно доступен объяснению.

Таким образом, приведенное сопоставление экспериментальных данных с результатами теории поляризации полярных диэлектриков указывает на несовершенство формулы для дисперсии вещества, полученной на основе этой теории.

3. Динамическая теория статической поляризации диэлектриков

В современных теориях поляризации полярных диэлектриков [1, 2] учитываются межмолекулярные взаимодействия при статистическом распределении диполей в некотором объеме диэлектрика. Такое представление процесса ориентационной поляризации не учитывает действия сил трения при поворотно-колебательных движениях диполей со стороны окружающей среды при наличии внешнего постоянного поля. В среде диполи будут совершать автоколебательные движения за счет обмена энергией между диполем и внешними источниками. Таким источником может быть термостат, а при наличии внешнего поля—источник энергии этого поля. Включение поля приведет к изменению частоты колебательных движений диполя, поэтому обмен энергией будет происходить и с источником энергии электрического поля. В том случае, когда диполь при преодолении сил трения за счет энергии, полученной от поля, совершает работу по изменению характера межмолекулярного взаимодействия, происходит безвозвратная потеря полем определенной энергии. Эта работа может выражаться, к примеру, в расширении пределов элементарного объема, занимаемого данной группой диполей. Поэтому через определенный промежуток времени, равный времени релаксации диполей в веществе, создается асимметричное распределение свободного объема по различным кинетическим единицам. Последнее условие изменит энергию активации диполей и приведет к дополнительной поляризации.

Для проведения соответствующих расчетов выделим в диэлектрике группу $(z+1)$ взаимодействующих молекул, занимающих некоторый малый объем этого диэлектрика. Результирующий момент этих диполей можно представить соотношением

$$\vec{\mu} = \sum_{l=1}^{z+1} \vec{\mu}_{\text{вн. } l} . \tag{10}$$

Тогда при расчете среднего квадрата этого момента при статистическом распределении диполей внутри выделенного объема вещества можно получить

$$\mu_g^2 = \langle \vec{\mu}^2 \rangle = (z+1)\, \mu_{\text{вн. } g}^2 = (z+1)\, \mu_0^2\, a^2 g, \tag{11}$$

где g выражается соотношением (4).

Примем подобно Дебаю [16], что диполь $\vec{\mu}_g$ находится в поле действия внутренних сил $\vec{F}$, а его колебательные движения происходят относительно оси, проходящей вдоль направления действия силы $\vec{F}$, как это схематически показано на рис. 3.

Уравнение движения диполя можно представить в форме

$$J_g \frac{d^2\alpha}{dt} + \eta_\alpha r_g \frac{d\alpha}{d} + F \mu_g \sin\alpha = \mu_g l_1 E \sin(\theta - \alpha), \tag{12}$$

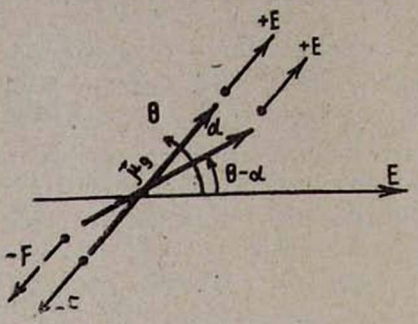

Рис. 3. Схематическое изображение диполя в среде.

где $\vec{r}_g$ — радиус-вектор момента $\vec{\mu}_g$, η_α — коэффициент внутреннего трения, J_g — момент инерции диполя. Подобное уравнение для движения диполя в поле внутренних сил и при наличии переменного поля приводится в работе [17].

Для малых углов α ($\sin\alpha \cong \alpha$) решение уравнения (12) можно представить в виде

$$\alpha = \alpha_E + A_\alpha \exp(-\delta_\alpha t) \sin(2\pi\nu t + \varphi_E), \tag{13}$$

где

$$\delta_\alpha = \frac{\eta_\alpha r_g}{2 J_g}, \tag{14}$$

$$(2\pi\nu)^2 = (2\pi\nu_0)^2 - \delta_\alpha^2 + \frac{1}{J_g} \mu_g \lambda_1 E \cos\vartheta. \tag{15}$$

Здесь ν_0 является частотой собственных колебаний диполя и определяется условием

$$(2\pi\nu_0)^2 = \frac{F\mu_g}{J_g}. \tag{16}$$

Параметры A_α и φ_E найденных периодических, но ангармонических колебаний могут быть получены из начальных условий. Ввиду того, что включение поля приводит к безинерционному смещению равновесного положения на угол

$$\alpha_E = \frac{\mu_g \lambda_1 E \sin\theta}{4\pi^2 \nu_E^2 J_g}, \tag{17}$$

положим, что в момент времени $t=0$ угол $\alpha=\alpha_E$, а амплитуда колебаний A_α численно равна амплитуде $A_{\alpha,0}$ незатухающих колебаний диполя в отсутствии поля, т. е. $A_\alpha = A_{\alpha,0}$. Первое из принятых условий приводит к равенству $\varphi_E = 0$. Для использования второго условия запишем уравнение движения незатухающих колебаний диполя с помощью равенства (13), полагая в нем $\delta_\alpha = 0$ и $E=0$; тогда

$$\alpha = A_{\alpha,0} \sin(2\pi\nu_0 t). \tag{18}$$

Кинетическая энергия такого диполя в момент времени $t=0$ связана с энергией теплового движения соотношением

$$W_{k,0}=\frac{1}{2}J_g\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2_{t=0}=\frac{1}{2}kT. \tag{19}$$

Последние два равенства позволяют получить амплитуду колебаний диполя

$$A^2_{\alpha,0}=A^2_\alpha=\frac{kT}{J_g(2\pi\nu_0)^2}. \tag{20}$$

Величину энергии, теряемую диполем за один период $\left(t=\frac{1}{\nu}\right)$ колебания, можно найти как разность энергий диполя в моменты времени $t=0$ и $t=\frac{1}{\nu}$, т. е.

$$\Delta_1 W=W_{k,1/\nu}-W_{k,0}=-\frac{A^2_\alpha}{2}J_g(2\pi\nu)^2\frac{2\delta_\alpha}{\nu}. \tag{21}$$

Рассчитывая значение этой энергии за время τ пребывания диполя в данном равновесном положении, найдем

$$\Delta W=\nu\tau\Delta_1 W=\Delta_T W+\Delta_E W, \tag{22}$$

где

$$\Delta_T W=-A^2_\alpha J_g\delta_\alpha\tau[(2\pi\nu_0)^2-\delta^2_\alpha] \tag{23}$$

и

$$\Delta_E W=-A^2_\alpha\delta_\alpha\tau\mu_g\lambda_1 E\cos\theta. \tag{24}$$

Как видно из приведенных расчетов, энергия ΔW, расходуемая диполем при поворотно-колебательных движениях на преодоление сил трения, включает составляющую $\Delta_E W$, зависящую от поля. В области высоких температур, когда потери энергии на трение становятся пренебрежимо малыми и $\delta_\alpha\tau\to 0$, величина $\Delta_E W$ обращается в нуль и дополнительная поляризация не возникает. С другой стороны, в системах с жесткой структурой, в которых работа по изменению характера связи между элементами кинетической единицы не происходит, т. е. не возникает перераспределения свободного объема, приходящегося на каждую такую единицу, потери энергии полем не возникает. Это определяется тем, что при отсутствии ориентационной поляризации в аморфных диэлектриках с жесткой структурой величина $\langle\cos\theta\rangle=0$. В приведенных соотношениях угол θ представляет собой угол, образованный направлением равновесного положения данного диполя с направлением действия внешнего поля E.

Полная энергия взаимодействия диполя с полем будет определяться соотношением

$$\Delta_E H=\Delta_E U+\Delta_E W=-y\mu_g\lambda_1 E\cos\theta, \tag{25}$$

где

$$\Delta_E U=-\mu_g\lambda_1 E\cos\theta,\quad y=1+\delta_\alpha\tau A^2_\alpha. \tag{26}$$

Величину y назовем динамическим фактором статической поляризации диэлектрика. С нагреванием образца его величина уменьшается, приближаясь к 1, поэтому выполняется условие

$$\frac{dy}{dT} < 0. \tag{27}$$

Если при расчете вектора поляризации диэлектрика использовать тот же метод расчета, что и при выводе формулы (1), то можно получить

$$\Delta\varepsilon = \frac{A}{T} gy; \tag{28}$$

тогда функция $f(T)$ будет определяться условием

$$f(T) = \frac{T}{g}\frac{dg}{dT} + \frac{T}{y}\frac{dy}{dT}. \tag{29}$$

Последнее соотношение показывает, что знак функции $f(T)$ будет определяться знаком одного из слагаемых последнего равенства. Для области низких температур с увеличением внутреннего трения образца изменение параметра y является значительным, а сама функция $f(T)$ становится отрицательной.

Формула (28) объясняет также экспериментально установленный факт возрастания $\Delta\varepsilon$ с увеличением внешнего давления на образец. Действительно, при этом возрастают коэффициент внутреннего трения и время релаксации диполей, что приводит к увеличению значения y.

Таким образом, учет полной энергии взаимодействия диполя полярного диэлектрика с полем приводит к формуле для дисперсии вещества, качественно согласующейся с результатами эксперимента.

Ереванский государственный
университет

Поступила 10.II.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн.* УФН, 74, 3 (1961).
2. *Г. Фрелих.* Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960.
3. *L. Onsager.* J. Am. Chem. Soc., 58, 1886 (1936).
4. *J. Kirkwood.* J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
5. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн.* Высокомолек. соед., 1, 1824 (1959).
6. *Г. И. Сканави.* Физика диэлектриков, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
7. *П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Н. И. Шишкин.* ЖТФ, 8, 715 (1938).
8. S. *Mizuschima.* Phys. Z., 28, 418 (1927).
9. *R. J. W. le Fèvre.* Trans. Farad. Soc., 34, 1127 (1938).
10. *C. P. Smyth, G. S. Hotchock.* J. Am. Chem. Soc., 54, 4631 (1932).
11. *У. Реддиш.* Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. Мир, 1968, стр. 138.
12. *G. Williams.* Trans. Farad. Soc., 59, 1397 (1963).
13. *G. W. Williams, D. A. Edwards.* Trans. Farad. Soc., 62, 1329 (1966).
14. *G. Williams.* Trans. Farad. Soc., 60, 1556 (1964).
15. *Ш. Т. Егуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян.* Высокомолек. соед., А14, 2570 (1972).

16. *P. Debye.* Chem. Rev., 19, 171 (1936).
17. *Я. И. Френкель, А. И. Губанов.* УФН, 24, 68 (1940).

ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿՆԵՐԻ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇԱՅԻՆ ԲԵՎԵՌՑՈՒՄԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Աշխատանքում քննարկվում է նյութերի դիսպերսիայի բանաձևը, որը ստացվում է բևեռային դիէլեկտրիկների ստատիստիկ բևեռացման տեսության օգնությամբ։ Ցույց է տրված, որ մինչև այժմ գոյություն ունեցող այդ տեսությունը լրիվ կերպով չի ընդգրկում բևեռացման պրոցեսի ֆիզիկական բնույթը։ Մասնավորապես նրանում հաշվի չի առնված դաշտի էներգիայի կորուստը դիէլեկտրիկի լոկալ տիրույթներում միջմոլեկուլյար փոխազդեցության բնույթի փոփոխման հետևանքով, որը առաջանում է դիպոլների ինքնատատանողական շարժման ժամանակ։ Մեր հաշվարկներից ստացված արդյունքները որակապես համընկնում են փորձնական տվյալների հետ։

ORIENTATIONAL POLARIZATION OF POLAR DIELECTRICS

V. P. PETROSSIAN

An analysis of dispersion formulae of substance as obtained by means of statistical theory of polarization of polar dielectrics is given. It is shown, that this theory fails short of complete description of polarization process and especially of field energy losses due to the change of intermolecular interaction in local spheres of the dielectric at self-oscillatory motion of dipole. The account of this condition leads to a formula qualitatively agreeing with experimental data.