



ц 234805

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ, Ю. М. ВОЛОКОБИНСКИЙ,  
А. А. ВОРОБЬЕВ и Б. М. ТАРЕЕВ

# ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*Допущено Министерством  
высшего и среднего специального образования РСФСР  
в качестве учебника для высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭНЕРГИЯ»  
МОСКВА 1965 ЛЕНИНГРАД



В книге даются представления о строении вещества и в особенности диэлектриков. Систематически излагаются основы теории электропроводности диэлектриков в слабых и сильных полях, поляризации в постоянном и переменном поле и связанных с этими процессами диэлектрических потерь.

Специальный раздел посвящен теории сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков и электретов.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов электротехнических и радиотехнических факультетов вузов и может быть полезна для инженерно-технических работников, занятых производством и применением электроизоляционных материалов.

**3-3-10**

**67-65**

*Богородицкий Николай Петрович, Волокобинский Юрий Михайлович,  
Воробьев Александр Акимович, Тареев Борис Михайлович*

ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

М.—Л., издательство «Энергия», 1965 г., 344 стр. с рис.

Научный редактор *Д. М. Казарновский*

Редактор *Л. С. Павлова*

Обложка *Г. А. Гудкова*

Технический редактор *Е. М. Соболева*

Корректоры *Э. А. Любченко, Т. Д. Раскина*

---

Сдано в производство 27/IV 1965 г. Подписано к печати 15/IX 1965 г. М-43322  
Печ. л. 21,5+1 вклейка Уч.-изд. л. 20,2. Бум. л. 10,83. Тираж 10000. Заказ 1220  
Цена 86 коп.

---

Ленинградская типография № 4 Главполиграфпрома Государственного комитета  
Совета Министров СССР по печати, Социалистическая, 14.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |            |
|--|------------|
| Предисловие . . . . .  | 5          |
| <b>Глава первая. Строение вещества</b> . . . . .                             | <b>7</b>   |
| 1-1. Четыре состояния вещества . . . . .                                     | —          |
| 1-2. Атомы и ионы . . . . .  | 9          |
| 1-3. Ковалентная химическая связь . . . . .                                  | 27         |
| 1-4. Ионная и донорно-акцепторная связи . . . . .                            | 32         |
| 1-5. Полярные и неполярные молекулы . . . . .                                | 33         |
| 1-6. Взаимодействие между молекулами . . . . .                               | 49         |
| 1-7. Энергетические спектры электронов . . . . .                             | 62         |
| 1-8. Кристаллы . . . . .   | 72         |
| 1-9. Полимеры . . . . .  | 87         |
| <b>Глава вторая. Электропроводность диэлектриков</b> . . . . .               | <b>97</b>  |
| 2-1. Электропроводность вещества . . . . .                                   | —          |
| 2-2. Электропроводность металлов . . . . .                                   | 100        |
| 2-3. Электропроводность газов в слабых полях . . . . .                       | 104        |
| 2-4. Электропроводность кристаллов в слабых полях . . . . .                  | 106        |
| 2-5. Электропроводность аморфных диэлектриков в слабых полях . . . . .       | 112        |
| 2-6. Состав носителей зарядов в твердых диэлектриках . . . . .               | 115        |
| 2-7. Электропроводность газов в сильных полях . . . . .                      | 118        |
| 2-8. Электропроводность жидкостей в сильных полях . . . . .                  | 122        |
| 2-9. Электропроводность твердых диэлектриков в сильных полях . . . . .       | 125        |
| 2-10. Коэффициенты ударной и поверхностной ионизации . . . . .               | 130        |
| 2-11. Электропроводность эмульсий, суспензий и вязких диэлектриков . . . . . | 132        |
| 2-12. Электропроводность оксидных пленок на вентилях металлах . . . . .      | 137        |
| 2-13. Поверхностная электропроводность твердых диэлектриков . . . . .        | 141        |
| <b>Глава третья. Поляризация диэлектриков в постоянном поле</b> . . . . .    | <b>143</b> |
| 3-1. Виды поляризации . . . . .  | —          |
| 3-2. Макроскопическое поле в диэлектрике . . . . .                           | 146        |
| 3-3. Локальное поле Лорентца . . . . .                                       | 152        |
| 3-4. Уравнение Клаузиуса—Мосотти для неполярных газов и жидкостей . . . . .  | 157        |
| 3-5. Уравнение Клаузиуса—Мосотти для полярных (дипольных) газов . . . . .    | 161        |
| 3-6. Уравнение Клаузиуса—Мосотти для смеси газов . . . . .                   | 168        |
| 3-7. Поляризация неполярных жидкостей . . . . .                              | —          |
| 3-8. Теория Дебая для полярных жидкостей . . . . .                           | 170        |
| 3-9. Теория Онзагера для полярных жидкостей . . . . .                        | 177        |
| 3-10. Теория Кирквуда для полярных жидкостей . . . . .                       | 186        |
| 3-11. Определение дипольного момента для жидкостей . . . . .                 | 191        |



|  |            |
|--|------------|
| 3-12. Поляризация неполярных твердых диэлектриков . . .  | 193        |
| 3-13. Поляризация дипольных полимеров и молекулярных кристаллов . . . . .  | 196        |
| 8-14. Поляризация ионных кристаллов с небольшой диэлектрической проницаемостью . . . . .                               | 199        |
| 3-15. Поляризация ионных кристаллов с большой диэлектрической проницаемостью . . . . .                                 | 206        |
| 3-16. Поляризация гетерогенных смесей . . . . .  | 211        |
| <b>Глава четвертая. Поляризация диэлектриков в переменном поле и диэлектрические потери . . . . .</b>                  | <b>213</b> |
| 4-1. Переходные процессы поляризации при изменении постоянного поля . . . . .  | —          |
| 4-2. Принцип суперпозиции напряженностей . . . . .   | 220        |
| 4-3. Изменение поляризации со временем в переменном электрическом поле . . . . .                                       | 222        |
| 4-4. Ток переходного процесса поляризации при изменении постоянного поля . . . . .                                     | 226        |
| 4-5. Диэлектрические потери в однородных диэлектриках с релаксационной поляризацией и сквозной проводимостью . . . . . | 232        |
| 4-6. Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .   | 235        |
| 4-7. Комплексная диэлектрическая проницаемость . . . . .   | 240        |
| 4-8. Релаксационные потери при одном времени релаксации . . . . .  | 241        |
| 4-9. Релаксационные потери при наборе времен релаксации . . . . .  | 246        |
| 4-10. Влияние числа релаксаторов и электропроводности на потери . . . . .  | 254        |
| 4-11. Потери в газах и воздушных включениях, содержащихся в изоляции . . . . .   | 257        |
| 4-12. Междуслойная (миграционная) поляризация и потери при изменении постоянного поля . . . . .                        | 260        |
| 4-13. Междуслойная поляризация и потери при переменном поле . . . . .  | 266        |
| 4-14. Резонансная поляризация и резонансные потери . . . . .   | 271        |
| <b>Глава пятая. Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и электреты . . . . .</b>   | <b>278</b> |
| 5-1. Сегнетоэлектрики и природа сегнетоэлектричества . . . . .   | —          |
| 5-2. Физические свойства сегнетоэлектриков . . . . .   | 281        |
| 5-3. Теория поляризации титаната бария . . . . .   | 293        |
| 5-4. Термодинамика сегнетоэлектрических переходов . . . . .  | 298        |
| 5-5. Сегнетоэлектрическая керамика и ее свойства . . . . .   | 306        |
| 5-6. Пьезоэлектрики . . . . .  | 310        |
| 5-7. Электреты . . . . .   | 320        |
| Приложения . . . . .   | 330        |
| Литература . . . . .   | 339        |
| Предметный указатель . . . . .   | 342        |

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Диэлектрики относятся к весьма распространенным материалам, сравнительно недавно применявшимся только для электрической изоляции. В настоящее время в связи с огромными успехами науки, в том числе физики твердого тела и синтетической химии, диэлектрики получили почти универсальное применение в самых различных областях электротехники, радиоэлектроники электроники, технической кибернетики.

Поэтому оценку диэлектриков необходимо устанавливать не только по электрическим свойствам, но и по стабильности в разных условиях применения, по их надежности в изделиях. Отсюда и явилась необходимость изучать диэлектрики с точки зрения их структуры и химического состава с учетом тех или других примесей, нередко оказывающих очень большое влияние на свойства диэлектриков. Столь же необходимо выяснение кристаллографического строения твердых диэлектриков, используемых как в виде монокристаллов, так и в виде поликристаллических материалов.

Изучение в высших учебных заведениях теоретических представлений, касающихся диэлектриков и их использования в электрорадиотехнике, наталкивается на значительные затруднения.

Фундаментальная монография Г. И. Сканави «Физика диэлектриков (область слабых полей)» приобрела широкую известность в нашей стране. Вместе с тем за 15 лет, истекших с момента ее выхода в свет, появилось большое число экспериментальных и теоретических работ, значительно углубились физические представления о многих процессах в диэлектриках, существенное развитие получили новые материалы, в частности сегнетоэлектрики.

Помимо обобщения основных работ в этой области, содержание предлагаемой книги, имеющей сравнительно небольшой объем, подчинено также методическим задачам, связанным с изучением курса «Физика диэлектриков» в высшей школе.

В книге приводится классификация электротехнических материалов по электрическим свойствам и в сжатом виде излагается строение вещества и в частности диэлектриков. Основное содержание книги составляет рассмотрение явлений, происходящих в диэлектриках при длительном воздействии электрического

поля, — поляризации и потерь при постоянном и переменном напряжении, а также электропроводности. Значительное внимание уделяется особенностям диэлектриков, основные свойства которых могут нормироваться или изменяться под воздействием электрического поля. К этим материалам относятся, в первую очередь, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и электреты; можно указать также на легированные диэлектрики, диэлектрические пленки, диэлектрики для управляемых элементов волноводов и для квантовых генераторов.

Управляемые диэлектрики применяются в функциональных элементах электроаппаратуры, определяя собой главные характеристики этих элементов. Поэтому их управляемые диэлектрики можно условно назвать активными. Авторы излагают представления, касающиеся сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков и электретов, считая, что теория других активных диэлектриков должна явиться предметом отдельной работы.

Авторы рассматривают данную книгу как введение в теорию диэлектриков, призванное оказать помощь читателю в овладении основными представлениями, необходимыми для последующего изучения электроизоляционной техники и ее использования в электро- и радиоаппаратуре.

При этом авторы сочли целесообразным ограничиться рассмотрением процессов, не сопровождающихся разрушением диэлектриков под воздействием электрического поля, т. е. пробоем изоляции. По теории электрической прочности имеется многочисленная доступная литература и готовится также отдельный учебник.

Следует надеяться, что читатели — студенты, инженеры, техники, — проработав главы настоящей книги, приобретут знания в области теории диэлектриков, необходимые для овладения специальными дисциплинами и развития навыков самостоятельного повышения научно-технического уровня.

Авторы считают своим долгом принести глубокую благодарность Д. М. Казарновскому, выполнившему большой труд по редактированию книги. Вместе с тем авторы выражают искреннюю признательность рецензентам В. Т. Ренне и К. К. Водопьянову.

Замечания и пожелания по данной книге просьба направлять по адресу: Ленинград, Д-41, Марсово поле, д. 1, Ленинградское отделение издательства «Энергия».

*Авторы*

---

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

#### 1-1. ЧЕТЫРЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Различают три агрегатных состояния вещества: газообразное, жидкое и твердое. Особым видом существования вещества является плазменное состояние, которое может быть названо четвертым агрегатным состоянием.

#### Газообразное состояние

Особенностью газов является их способность при отсутствии внешних воздействий расширяться и занимать весь доступный им объем. При небольших давлениях газы имеют малую плотность. При нормальных условиях в  $1 \text{ см}^3$  находится  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул идеального газа, так что расстояние между отдельными молекулами более чем в десять раз превышает размеры самих молекул. Расстояние между отдельными молекулами газа связано с температурой и давлением газа. Обладая сравнительно большой энергией теплового движения, молекулы газа преодолевают силы взаимного притяжения и движутся свободно, не испытывая воздействия соседних молекул. Взаимодействие молекул газа происходит при их столкновениях, во время которых изменяются величина и направление скорости движения молекул.

#### Жидкое состояние

В жидком состоянии молекулы вещества значительно сближены и образуют неустойчивые комплексы, непрерывно распадающиеся и вновь образующиеся. С этим связано явление вязкости жидкости, которая зависит от температуры.

Жидкость занимает объем и принимает форму сосуда, в котором она находится. Если к жидкости приложить силу, время действия которой очень мало, то жидкость ведет себя как твердое тело. При длительном воздействии приложенной силы жидкость течет.

### Твердое состояние

Твердые тела обладают способностью сохранять свою форму при воздействии механических нагрузок. Различают монокристаллические, поликристаллические и аморфные твердые тела, а также твердые тела сложного строения, состоящие из смеси различных монокристаллов, в ряде случаев соединенных аморфной прослойкой

*Монокристаллы* состоят из атомов, ионов или молекул, занимающих вполне определенные положения в пространстве;

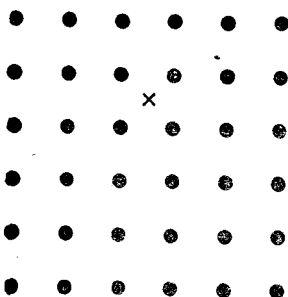


Рис. 1-1. Схематическое изображение кристаллической решетки.

● — узел; × — междоузлие

занимаемые атомами или ионами места называются узлами кристаллической решетки. Обычно атомы или ионы располагаются в монокристаллах в так называемых кристаллографических плоскостях (рис. 1-1). В идеальных монокристаллах во всех узлах находятся атомы или ионы, а в пространстве между ними (в так называемых междоузлиях) отсутствуют другие частицы вещества. Упорядоченное расположение атомов, ионов или молекул в монокристаллах периодически повторяется на больших расстояниях; такое расположение называется дальним порядком. Правильное расположение частиц, например

соседних атомов или ионов, наблюдаемое на небольших расстояниях, называется ближним порядком.

*Поликристаллы* состоят из многих монокристаллов, расположенных обычно нерегулярно. Поликристаллы могут получаться при охлаждении расплавленных материалов. Так, металлы, получаемые путем выплавки из руд, являются поликристаллами. Кристаллические вещества характеризуются определенной температурой плавления. Более подробно кристаллы рассмотрены ниже (см. § 1-8).

*Аморфные тела* отличаются тем, что в них наблюдается только ближний порядок расположения частиц. Аморфные тела изотропны, т. е. их свойства одинаковы в различных направлениях. К аморфным телам относятся неорганические стекла и многие органические вещества. В отличие от кристаллов они не имеют определенной температуры плавления, а характеризуются широким интервалом температуры размягчения.

*Твердые тела сложного строения* могут быть неорганическими и органическими. Примером неорганических твердых тел слож-

ного строения является керамика. Керамика состоит из мелких монокристаллов, отделенных друг от друга аморфной прослойкой. К органическим телам сложного строения принадлежат полимеры, состоящие из кристаллических и аморфных областей.

### Плазменное состояние

Плазма есть особое состояние вещества, образованного из однократно и многократно ионизированных атомов и электронов. При нагревании газов до высоких температур, а также в электрических разрядах электроны отрываются от атомов и образуется плазма. Электроны удерживаются в поле положительного объемного заряда ионизированных атомов, так что плазма в целом нейтральна. Плазма обладает значительной электропроводностью: как электроны, так и ионы могут двигаться под действием электрического поля.

## 1-2. АТОМЫ И ИОНЫ

Атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг ядра электронов. В атоме их ровно столько, сколько протонов в ядре.

Свойства атома определяются зарядом его ядра. Ядро составляют тяжелые по сравнению с электроном частицы — нуклоны: протоны и нейтроны. Материалом, связывающим нуклоны внутри ядра, служат пи-мезоны, которыми нуклоны обмениваются.

### Состояния электронов в атомах

Электроны в атомах могут занимать стационарные состояния, которые характеризуются четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ .

Главное квантовое число  $n$  может принимать значения 1, 2, 3, . . .

Орбитальное (азимутальное) квантовое число  $l$  определяет орбитальный момент количества движения электрона

$$M_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}, \quad (1-1)$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Если электрон находится в состоянии с главным квантовым числом, равным  $n$ , орбитальное квантовое число  $l$  может иметь одно из значений: 0, 1, 2, 3, . . . ,  $n-1$ . В поле атома с центральной симметрией энергия электрона зависит только от двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Обозначая энергию электрона через  $W_e$ , можно записать  $W_e(n, l)$ .

При помещении атома во внешнее магнитное поле, направление которого примем за направление оси  $z$ , проекция момента количества движения электрона на ось  $M_z$  может принимать только некоторые значения, характеризующиеся магнитным квантовым числом  $m$ :

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m. \quad (1-2)$$

Очевидно, что проекция момента количества движения  $M_z$  меньше величины момента количества движения  $M_l$ . Магнитное квантовое число  $m$  может иметь только следующие значения:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ . В отсутствие внешнего магнитного поля, когда направление оси  $z$  не задано, магнитное квантовое число можно использовать для подсчета числа независимых состояний. Спиновое квантовое число  $s$  определяет величину проекции спина  $M_s$  на заданное направление,

$$M_s = \frac{h}{2\pi} s,$$

где

$$s = +\frac{1}{2} \text{ или } s = -\frac{1}{2}.$$

Полный момент количества движения электрона  $M$  складывается из орбитального и спинового моментов количества движения электрона. Для определения  $M$  можно пользоваться внутренним квантовым числом  $J$ :

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}. \quad (1-3)$$

Внутреннее квантовое число определяется значениями  $l$  и  $s$  и при заданном  $l$  принимает одно из двух значений  $J = l \pm \frac{1}{2}$  в зависимости от взаимной ориентировки орбитальных и спиновых моментов количества движения.

Согласно принципу Паули в одном состоянии может находиться только один электрон. Следовательно, любые два электрона в атоме занимают состояния, которые различаются по крайней мере одним из четырех квантовых чисел:  $n, l, m$  или  $s$ .

В невозбужденном атоме электроны находятся в стационарных состояниях с наиболее низкой энергией. При заполнении оболочки атома электроны занимают вначале свободные состояния с самой низкой энергией, которые имеют наименьшие  $n$  и  $l$ , после чего остальные электроны вынуждены занимать свободные состояния с более высокой энергией. Имеются только два состояния с одинаковыми  $n, l, m$ , отличающиеся проекцией спина, т. е. состояния  $n, l, m, s = +\frac{1}{2}$  и  $n, l, m, s = -\frac{1}{2}$ .

С одинаковыми  $n$  и  $l$  есть  $2(2l + 1)$  состояний, отличных друг от друга значениями проекций спинового и орбитального моментов количества движения. Действительно, при данном  $l$  магнитное квантовое число может принимать значения:  $-l, -l + 1, -l + 2, \dots, -1, 0, +1, \dots, l - 2, l - 1, l$ , т. е. всего  $2l + 1$  различных значений. Учитывая две возможные проекции спина, получим  $2(2l + 1)$  различных состояний с одинаковыми  $n$  и  $l$ . С одним и тем же  $n$ , но разными  $l, m$  и  $s$  имеется  $2n^2$  состояний. Чтобы подсчитать число состояний с данным  $n$ , достаточно иметь в виду, что  $l$  может принимать значения:  $0, 1, 2, \dots, n - 1$ , и определить число состояний, т. е. вычислить сумму ряда

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1),$$

которая представляет собой сумму членов арифметической прогрессии, равную  $2n^2$ .

Состояниям с квантовыми числами  $n$ , равными 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7, присвоены буквенные обозначения  $K, L, M, N, O, P, Q$ . Буквенные обозначения различных состояний с одинаковым значением главного квантового числа  $n$  и количество состояний с одним  $n$  приводятся ниже.

|   |     |     |     |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Численное значение главного квантового числа . . . . .                      | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| Буквенное обозначение главного квантового числа . . . . .                   | $K$ | $L$ | $M$ | $N$ | $O$ | $P$ | $Q$ |
| Количество состояний с данным значением главного квантового числа . . . . . | 2   | 8   | 18  | 32  | 50  | 72  | 98  |

Состояния с орбитальными квантовыми числами  $l$ , равными 0, 1, 2 и 3, обозначаются как  $s, p, d$  и  $f$ -состояния. Буквенные обозначения состояний орбитального квантового числа  $l$  и количество этих состояний следующие.

|   |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Численное значение орбитального квантового числа . . . . .                      | 0   | 1   | 2   | 3   |
| Буквенное обозначение орбитального квантового числа . . . . .                   | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ |
| Количество состояний с данным значением орбитального квантового числа . . . . . | 2   | 6   | 10  | 14  |

По мере увеличения заряда атомного ядра  $qz$  (где  $z$  — номер элемента в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева,  $q$  — элементарный заряд) число электронов в оболочке, равное



номеру элемента  $z$ , возрастает, и электроны занимают состояния с возрастающими значениями  $n$  и  $l$ . Как распределяются электроны по состояниям с различными значениями  $n$  и  $l$  по мере увеличения атомного номера, показано в табл. 1-1.

Распределение электронов по состояниям записывают, указывая главное квантовое число занятого состояния цифрой, а орбитальное квантовое число—буквой. Сверху над буквой, обозначающей орбитальное квантовое число, цифрой отмечают число электронов, находящихся в данном состоянии. Например, распределение электронов по состояниям в невозбужденном атоме лития записывается как  $1s^22s^1$ . Такая запись означает, что в состоянии с  $n = 1$  и  $l = 0$  находятся два электрона, в состоянии с  $n = 2$  и  $l = 0$  находится один электрон, все другие состояния свободны. Распределение электронов по состояниям в невозбужденном атоме хлора записывают как  $1s^22s^22p^63s^23p^5$ . Сумма всех цифр над буквами представляет число электронов в оболочке, которое для атома хлора равно 17. Распределение электронов по состояниям в атоме, или, как принято говорить, электронная конфигурация атома, может измениться при возбуждении, когда электроны переходят в свободные состояния с более высокой энергией. Например, электронная конфигурация атома углерода в одном из возбужденных состояний, в котором электрон перешел из состояния  $2s$  в состояние  $2p$ , запишется как  $1s^22s^12p^3$ . Электронная конфигурация невозбужденного атома углерода записывается следующим образом:  $1s^22s^22p^2$ .

Большое значение имеет слоистое строение электронной оболочки. Электроны в состоянии с  $n = 1$  значительно прочнее связаны с ядром, чем электроны в состояниях с  $n = 2$ ,  $n = 3$  и т. д. Электроны в состоянии с  $n = 2$  более прочно связаны с ядром, чем электроны в состоянии с  $n = 3$ ,  $n = 4$  и т. д. Электроны с  $n = 1$  образуют внутреннюю, наиболее близко к ядру расположенную  $K$ -оболочку, или  $K$ -слой. Электроны с  $n = 2$  образуют следующий за ним  $L$ -слой. Затем следует  $M$ -слой. Электроны заполненных и внутренних слоев сравнительно прочно связаны с ядром, для их возбуждения требуется большая энергия, что обуславливает химическую инертность атомов благородных газов Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, у которых электронная оболочка состоит из заполненных электронных слоев. Химическая активность атомов связана с небольшой энергией возбуждения электронов во внешних, незаполненных слоях.

Последовательное заполнение слоев приводит к периодической зависимости свойств элементов от атомного номера. Например, у атомов Li, Na, K, Rb и Cs заполняется новый слой, в котором находится один электрон. Все элементы образуют периодическую систему элементов Д. И. Менделеева, представленную в табл. 1-2. Н. Бор предложил записывать периодическую

Таблица 1-1

Распределение электронов в атомах по состояниям с различными значениями главного и орбитального квантовых чисел

| Атомный номер | Химический символ | K  |    |    | L  |    |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |    | P  |  |  | Q |
|---------------|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|---|
|               |                   | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |  |  |   |
| 1             | H                 | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 2             | He                | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 3             | Li                | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 4             | Be                | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 5             | B                 | 2  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 6             | C                 | 2  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 7             | N                 | 2  | 2  | 3  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 8             | O                 | 2  | 2  | 4  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 9             | F                 | 2  | 2  | 5  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 10            | Ne                | 2  | 2  | 6  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 11            | Na                | 2  | 2  | 6  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 12            | Mg                | 2  | 2  | 6  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 13            | Al                | 2  | 2  | 6  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 14            | Si                | 2  | 2  | 6  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 15            | P                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 3  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 16            | S                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 4  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 17            | Cl                | 2  | 2  | 6  | 2  | 5  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 18            | Ar                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 19            | K                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 20            | Ca                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | —  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 21            | Sc                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 1  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 22            | Ti                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 23            | V                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 3  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 24            | Cr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 5  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 25            | Mn                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 5  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 26            | Fe                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 6  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 27            | Co                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 7  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 28            | Ni                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 8  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 29            | Cu                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 30            | Zn                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 31            | Ga                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 32            | Ge                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 33            | As                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 3  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 34            | Se                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 4  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 35            | Br                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 5  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 36            | Kr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 37            | Rb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | —  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 38            | Sr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 39            | Y                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 1  | —  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 40            | Zr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 2  | —  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 41            | Nb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 4  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |
| 42            | Mo                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 5  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |  |   |

Продолжение табл. 1-1

| Атомный номер | Химический символ | K  |    | L  |    |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |    | P  |    |  | Q |
|---------------|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|---|
|               |                   | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |  |   |
| 43            | Tc                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 6  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 44            | Ru                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 6  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 45            | Rh                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 7  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 46            | Pd                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 8  | —  | —  |    |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 47            | Ag                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 48            | Cd                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 49            | In                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | —  | 1  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 50            | Sn                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 51            | Sb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 3  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 52            | Te                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 4  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 53            | J                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 5  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 54            | Xe                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  |    |    |    |    |    |    |  |   |
| 55            | Cs                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | —  | —  | 1  |    |    |    |  |   |
| 56            | Ba                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 57            | La                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | 1  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 58            | Ce                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 59            | Pr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 3  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 60            | Nd                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 4  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 61            | Pm                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 5  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 62            | Sm                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 6  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 63            | Eu                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 64            | Gd                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 6  | 1  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 65            | Tb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 8  | 2  | 6  | 1  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 66            | Dy                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 10 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 67            | Ho                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 11 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 68            | Er                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 12 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 69            | Tu                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 13 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 70            | Yb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | —  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 71            | Lu                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 1  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 72            | Hf                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 2  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 73            | Ta                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 3  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 74            | W                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 4  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 75            | Re                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 5  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 76            | Os                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 6  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 77            | Ir                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 7  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 78            | Pt                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 8  | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 79            | Au                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 1  |    |    |    |  |   |
| 80            | Hg                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  |    |    |    |  |   |
| 81            | Tl                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 1  |    |    |  |   |
| 82            | Pb                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 2  |    |    |  |   |
| 83            | Bi                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 3  |    |    |  |   |
| 84            | Po                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 4  |    |    |  |   |
| 85            | At                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 5  |    |    |  |   |
| 86            | Rn                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  |    |    |  |   |

Продолжение табл. 1-1

| Атомный номер | Химический символ | K  |    | L  |    |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |    | P  |    |  | Q |
|---------------|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|---|
|               |                   | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |  |   |
| 87            | Fr                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | —  | 1  |  |   |
| 88            | Ra                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | —  | 2  |  |   |
| 89            | Ac                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | —  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 90            | Th                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 1  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 91            | Pa                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 92            | U                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 3  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 93            | Np                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 4  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 94            | Pu                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 5  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 95            | Am                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 6  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 96            | Cm                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 97            | Bk                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 8  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 98            | Cf                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 9  | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 99            | Es                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 10 | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 100           | Fm                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 11 | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 101           | Md                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 12 | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 102           | No                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 13 | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 103           | Lw                | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 1  | 2  |  |   |
| 104           | —                 | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 2  | 2  |  |   |

систему элементов, как показано на рис. 1-2, где элементы, имеющие одинаковые химические свойства, соединяются линиями. Элементы, у атомов которых происходит заполнение электронами *d*-состояний, обведены одной рамкой; элементы, у атомов которых происходит заполнение электронами *f*-состояний, обведены двойными линиями; элементы, обведенные одной линией, называются переходными металлами. Атомы этих элементов в различных соединениях, например FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, могут иметь разную валентность. В двойной рамке помещены редкоземельные элементы: лантаниды и актиниды, имеющие сходные химические свойства.

Периодически, в зависимости от атомного номера, изменяются многие свойства элементов. В частности, с увеличением атомного номера периодически изменяется атомный объем и первый ионизационный потенциал (рис. 1-3).

При заполнении состояний в электронной оболочке атома соблюдается порядок, который определяется правилами Хунда, открытыми при анализе атомных спектров. Одно из правил Хунда можно сформулировать следующим образом: электроны занимают состояния в таком порядке, что суммарный спиновый момент электронов в атоме *S* и суммарный орбитальный момент электронов *L* имеют наибольшее возможные значения. Согласно этому правилу при заполнении *s*-состояний один электрон занимает состояние с одной ориентацией спина, а второй — с противоположной

**Периодическая система**

| Периоды | Ряды | Группы                                       |  |  |                                      |                                      |
|---------|------|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
|         |      | I  | II   | III                                    | IV                                   | V                                    |
| 1       | I    | <b>H</b> <sup>1</sup><br>ВОДОРОД<br>1,00797  |  |  |                                      |                                      |
| 2       | II   | <b>Li</b> <sup>3</sup><br>ЛИТИЙ<br>6,939     | <b>Be</b> <sup>4</sup><br>БЕРИЛЛИЙ<br>9,0122 | 5<br><b>B</b><br>БОР<br>10,811         | 6<br><b>C</b><br>УГЛЕРОД<br>12,01115 | 7<br><b>N</b><br>АЗОТ<br>14,0067     |
| 3       | III  | <b>Na</b> <sup>11</sup><br>НАТРИЙ<br>22,9898 | <b>Mg</b> <sup>12</sup><br>МАГНИЙ<br>24,312  | 13<br><b>Al</b><br>АЛЮМИНИЙ<br>26,9815 | 14<br><b>Si</b><br>КРЕМНИЙ<br>28,086 | 15<br><b>P</b><br>ФОСФОР<br>30,9738  |
| 4       | IV   | <b>K</b> <sup>19</sup><br>КАЛИЙ<br>39,102    | <b>Ca</b> <sup>20</sup><br>КАЛЬЦИЙ<br>40,08  | 21<br><b>Sc</b><br>СКАНДИЙ<br>44,956   | 22<br><b>Ti</b><br>ТИТАН<br>47,90    | 23<br><b>V</b><br>ВАНАДИЙ<br>50,942  |
|         | V    | 29<br><b>Cu</b><br>МЕДЬ<br>63,54             | 30<br><b>Zn</b><br>ЦИНК<br>65,37             | 31<br><b>Ga</b><br>ГАЛЛИЙ<br>69,72     | 32<br><b>Ge</b><br>GERМАНИЙ<br>72,59 | 33<br><b>As</b><br>МЫШЬЯК<br>74,9216 |
| 5       | VI   | <b>Rb</b> <sup>37</sup><br>РУБИДИЙ<br>85,47  | <b>Sr</b> <sup>38</sup><br>СТРОНЦИЙ<br>87,62 | 39<br><b>Y</b><br>ИТТРИЙ<br>88,905     | 40<br><b>Zr</b><br>ЦИРКОНИЙ<br>91,22 | 41<br><b>Nb</b><br>НИОБИЙ<br>92,906  |
|         | VII  | 47<br><b>Ag</b><br>СЕРЕБРО<br>107,870        | 48<br><b>Cd</b><br>КАДМИЙ<br>112,40          | 49<br><b>In</b><br>ИНДИЙ<br>114,82     | 50<br><b>Sn</b><br>ОЛОВО<br>118,69   | 51<br><b>Sb</b><br>СУРЬМА<br>121,75  |
| 6       | VIII | <b>Cs</b> <sup>55</sup><br>ЦЕЗИЙ<br>132,905  | <b>Ba</b> <sup>56</sup><br>БАРИЙ<br>137,34   | 57<br><b>La*</b><br>ЛАНТАН<br>138,91   | 72<br><b>Hf</b><br>ГАФИЙ<br>178,49   | 73<br><b>Ta</b><br>ТАНТАЛ<br>180,948 |
|         | IX   | 79<br><b>Au</b><br>ЗОЛОТО<br>196,967         | 80<br><b>Hg</b><br>РУТУТЬ<br>200,59          | 81<br><b>Tl</b><br>ТАЛЛИЙ<br>204,37    | 82<br><b>Pb</b><br>СВИНЕЦ<br>207,19  | 83<br><b>Bi</b><br>ВИСМУТ<br>208,980 |
| 7       | X    | 87<br><b>Fr</b><br>ФРАНЦИЙ<br>(223)          | 88<br><b>Ra</b><br>РАДИЙ<br>226,05           | 89<br><b>Ac**</b><br>АКТИНИЙ<br>227,05 | 104<br>(260)                         |                                      |

\* ЛАНТА

|                                 |                                      |                                  |                                   |                                   |                                   |                                     |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Ce</b> 58<br>Церий<br>140,12 | <b>Pr</b> 59<br>Празеодим<br>140,907 | <b>Nd</b> 60<br>Неодим<br>144,24 | <b>Pm</b> 61<br>Прометий<br>(147) | <b>Sm</b> 62<br>Самарий<br>150,35 | <b>Eu</b> 63<br>Европий<br>151,96 | <b>Gd</b> 64<br>Гадолиний<br>157,25 |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|

\*\* АКТИ

|                                  |                                      |                               |                                   |                                   |                                   |                                |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| <b>Th</b> 90<br>Торий<br>232,038 | <b>Ra</b> 91<br>Протактиний<br>(231) | <b>U</b> 92<br>Уран<br>238,03 | <b>Np</b> 93<br>Нептуний<br>(237) | <b>Pu</b> 94<br>Плутоний<br>(242) | <b>Am</b> 95<br>Америций<br>(243) | <b>Cm</b> 96<br>Кюрий<br>(247) |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|

Примечание: 1. В скобках указано массовое число одного  
2. 41-й элемент — ниобий в американской литературе называют

## элементов Д. И. Менделеева

Э Л Е М Е Н Т О В

| VI                         |                              | VII                        |                             | VIII                       |  |  | 0                         |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|--|---------------------------|
|                            |                              |                            |                             |                            |  |  | He 2<br>ГЕЛИЙ<br>4,0026   |
| 8 O<br>КИСЛОРОД<br>15,9994 | 9 F<br>ФТОР<br>18,9984       |                            |                             |                            |  |  | Ne 10<br>НЕОН<br>20,183   |
| 16 S<br>СЕРА<br>32,064     | 17 Cl<br>ХЛОР<br>35,453      |                            |                             |                            |  |  | Ar 18<br>АРГОН<br>39,948  |
| Cr 24<br>ХРОМ<br>51,996    | Mn 25<br>МАРГАНЕЦ<br>54,9381 | Fe 26<br>ЖЕЛЕЗО<br>55,847  | Co 27<br>КОВАЛЬТ<br>58,9332 | Ni 28<br>НИКЕЛЬ<br>58,71   |  |  |                           |
| 34 Se<br>СЕЛЕН<br>78,96    | 35 Br<br>БРОМ<br>79,909      |                            |                             |                            |  |  | Kr 36<br>КРИПТОН<br>83,80 |
| Mo 42<br>МОЛИБДЕН<br>95,94 | Tc 43<br>ТЕХНЕЦИЙ<br>(99)    | Ru 44<br>РУТЕНИЙ<br>101,07 | Rh 45<br>РОДИЙ<br>102,905   | Pd 46<br>ПАЛЛАДИЙ<br>106,4 |  |  |                           |
| 52 Te<br>ТЕЛЛУР<br>127,60  | 53 J<br>ЙОД<br>126,9044      |                            |                             |                            |  |  | Xe 54<br>КСЕНОН<br>131,30 |
| W 74<br>ВОЛЬФРАМ<br>183,85 | Re 75<br>РЕНИЙ<br>186,2      | Os 76<br>ОСМИЙ<br>190,2    | Ir 77<br>ИРИДИЙ<br>192,2    | Pt 78<br>ПЛАТИНА<br>195,09 |  |  |                           |
| 84 Po<br>ПОЛОНИЙ<br>(210)  | 85 At<br>АСТАТ<br>(210)      |                            |                             |                            |  |  | Rn 86<br>РАДОН<br>(222)   |

НИ Д Ы 58—71

|                            |                              |                             |                          |                           |                             |                            |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Tb 65<br>Тербий<br>158,924 | Dy 66<br>Диспрозий<br>162,50 | Ho 67<br>Гольмий<br>164,930 | Er 68<br>Эрбий<br>167,26 | Tm 69<br>Тулий<br>168,934 | Yb 70<br>Иттербий<br>173,04 | Lu 71<br>Лютеций<br>174,97 |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|

НИ Д Ы 90—103

|                           |                              |                              |                           |                               |                            |                              |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Vk 97<br>Берклий<br>(247) | Cf 98<br>Калифорний<br>(249) | Es 99<br>Эйнштейний<br>(254) | Fm 100<br>Фермий<br>(253) | Md 101<br>Менделевий<br>(256) | No 102<br>Нобелий<br>(256) | Lw 103<br>Лоуренсий<br>(257) |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|

из наиболее устойчивых изотопов радиоактивного элемента,  
также колумбием.

## 2 Теория диэлектриков

ориентацией. При заполнении  $p$ -состояний электроны занимают сначала три состояния с одной ориентацией спина, а потом три с противоположной ориентацией. При заполнении  $d$ - и  $f$ -состояний электроны занимают вначале пять и семь состояний с параллельной ориентацией спина соответственно, а затем состояния с противоположной ориентацией. Очевидно, что элек-

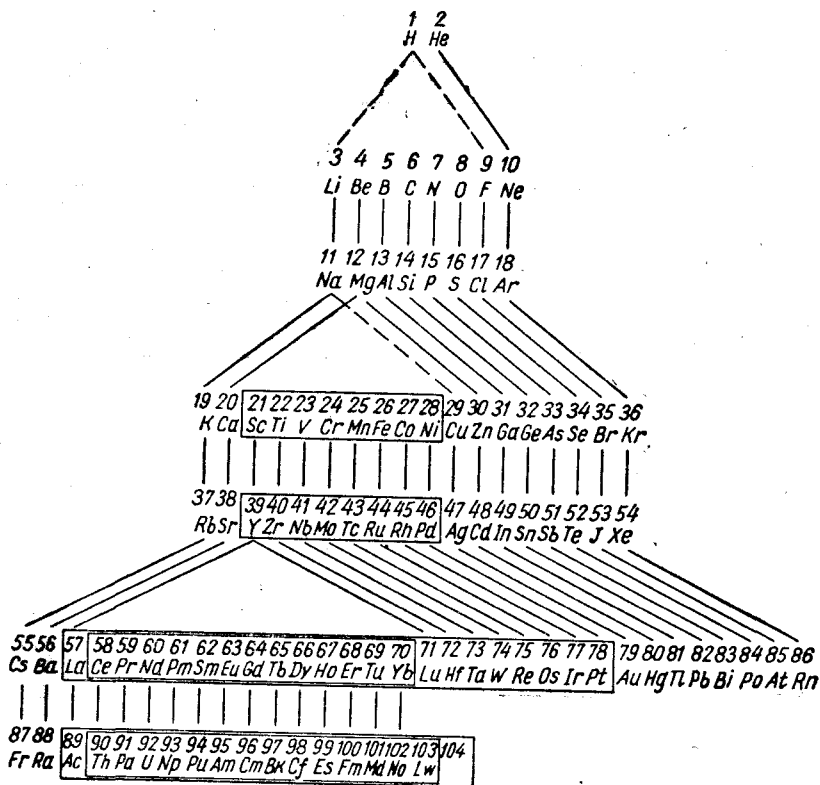


Рис. 1-2. Периодическая система элементов по Бору

троны с параллельной ориентацией спина отличаются значением магнитного квантового числа, т. е. занимают состояния с различными значениями  $m$ .

Как отмечалось, при  $l = 0$  магнитное квантовое число имеет только одно возможное значение  $m = 0$ , при  $l = 1$  — три возможных значения:  $-1, 0$  и  $+1$ ; при  $l = 2$  число  $m$  может принимать значения:  $-2, -1, 0, +1, +2$ ; при  $l = 3$  значения  $m$  могут быть равны:  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

Сопоставим состояния электронов в атомах. Рассмотрим, например, электронное строение в атомах элементов первых трех периодов таблицы Д. И. Менделеева (табл. 1-3). В этой таблице каждая клетка отвечает двум возможным состояниям с противоположной ориентацией спина. Расположим клетки в порядке возрастания квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ . Значение проекции спина при  $s = +\frac{1}{2}$  обозначим стрелкой, направленной вверх, а при  $s = -\frac{1}{2}$  — стрелкой, направленной вниз.

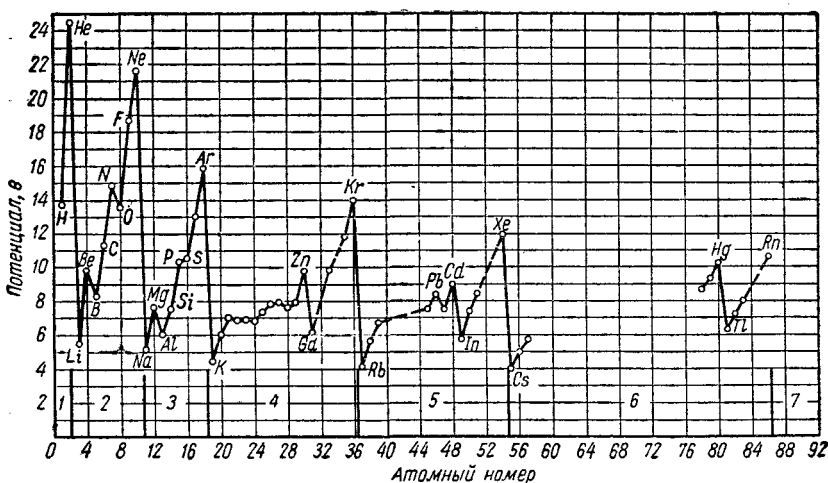


Рис. 1-3. Зависимость потенциала ионизации от атомного номера.  
Цифрами обозначены периоды согласно таблице Д. И. Менделеева

Распределение электронов по состояниям в атомах четвертого периода представлено в табл. 1-4, в которой внутренние заполненные оболочки, имеющие такую же конфигурацию, как в атоме аргона, не показаны. Как видно из таблицы, в атомах переходных металлов происходит заполнение  $3d$ -оболочки. Распределение электронов по состояниям в атомах лантанидов и некоторых других атомов шестого периода системы Д. И. Менделеева приведено в табл. 1-5, где внутренние заполненные состояния не показаны.

Складываясь друг с другом, орбитальный  $L$  и спиновый  $S$  моменты атома дают результирующий момент  $J$ . Согласно правилу Хунда при заполнении первой половины состояний в электронных подгруппах моменты  $L$  и  $S$  устанавливаются антипараллельно:  $J = L - S$ , а при заполнении второй половины состояний — параллельно. Таким образом, при заполнении всех





Таблица 1-4

## Электронное строение атомов элементов четвертого периода

| Атом-<br>ный<br>номер | Эле-<br>мент | 3d  |     |     |     |     | 4s  | 4p |  |
|-----------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|--|
| 19                    | K            |     |     |     |     |     | ↓   |    |  |
| 20                    | Ca           |     |     |     |     |     | ↓ ↑ |    |  |
| 21                    | Sc           | ↓   |     |     |     |     | ↓ ↑ |    |  |
| 22                    | Ti           | ↓   | ↓   |     |     |     | ↓ ↑ |    |  |
| 23                    | V            | ↓   | ↓   | ↓   |     |     | ↓ ↑ |    |  |
| 24                    | Cr           | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   |    |  |
| 25                    | Mn           | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ |    |  |
| 26                    | Fe           | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ |    |  |
| 27                    | Co           | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ |    |  |
| 28                    | Ni           | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓ ↑ |    |  |
| 29                    | Cu           | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   |    |  |
| 30                    | Zn           | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |    |  |

Примечание. С 21-го по 28-й — переходные металлы четвертого периода.

состояний в подгруппе суммарные моменты  $S$ ,  $L$  и  $J$  обращаются в нуль. Для внутренних полностью заполненных оболочек суммарные моменты равны нулю. Поэтому моменты атомов или ионов равны суммарному моменту электронов в незаполненной оболочке.

## Электроотрицательность атомов

Некоторые атомы способны присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется энергией сродства к электрону. Энергия сродства к электрону считается положительной, если энергия выделяется при присоединении электрона к атому, в противном случае энергия сродства к электрону отрицательна. Энергия сродства к электрону велика у атомов галоидов, которые легко образуют отрицательные

Таблица 1-5

## Электронное строение лантанидов

| Атомный номер | Элемент | 4f  |     |     |     |     |     |     | 5s  | 5p  |     |     | 5d  |   |   | 6s  |     |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|---|-----|-----|
| 55            | Cs      |     |     |     |     |     |     |     | ↑ ↓ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |   |   |     | ↓   |
| 56            | Ba      |     |     |     |     |     |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 57            | La      |     |     |     |     |     |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   |   |   | ↓ ↑ |     |
| 58            | Ce      | ↓   | ↓   |     |     |     |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 59            | Pr      | ↓   | ↓   | ↓   |     |     |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 60            | Nd      | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   |     |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 61            | Pm      | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   |     |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 62            | Sm      | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   |     | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 63            | Eu      | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 64            | Gd      | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   |   |   | ↓ ↑ |     |
| 65            | Tb      | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   |   |   | ↓ ↑ |     |
| 66            | Dy      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 67            | Ho      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 68            | Er      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 69            | Tm      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 70            | Yb      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ |     |   |   | ↓ ↑ |     |
| 71            | Lu      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓   |   |   | ↓ ↑ |     |
| 72            | Hf      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ | ↓ |     | ↓ ↑ |
| 73            | Ta      | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ ↑ | ↓ | ↓ | ↓   | ↓ ↑ |

ионы, причем заполняется последнее вакантное место в  $p$ -подгруппе, и оболочка у отрицательного иона такой же конфигурации, как у соседнего с ним (в таблице Д. И. Менделеева) атома благородного газа. Энергия сродства к электрону отрицательна у атомов благородных газов, и они не образуют отрицательных ионов. Большую энергию сродства к электрону имеет атом кислорода. Однако образование свободного двукратно заряженного отрицательного иона кислорода энергетически невыгодно, и ионы  $O^{2-}$  могут существовать только в соединениях. Энергия сродства к электрону для некоторых атомов приведена в табл. 1-6.

Таблица 1-6

Значения энергии сродства атомов к электрону, эв

| Ион, образовавшийся при присоединении электрона к атому | Электронная конфигурация образовавшегося иона | Энергия сродства к электрону | Ион, образовавшийся при присоединении электрона к атому | Электронная конфигурация образовавшегося иона | Энергия сродства к электрону |
|---|---|------------------------------|---|---|------------------------------|
| $H^-$   | $s^2$   | 0,747                        | $O^-$   | $s^2 p^5$                                     | 2,2                          |
| $Li^-$  | $s^3$   | 0,54                         | $S^-$   | $s^2 p^5$                                     | 2,4                          |
| $Na^-$  | $s^3$   | 0,74                         | $O^{2-}$  | $s^2 p^6$                                     | -6,5                         |
| $He^-$  | $s^2 p^1$                                     | -0,37                        | $S^{2-}$  | $s^2 p^6$                                     | -4,0                         |
| $Be^-$  | $s^2 p^1$                                     | -0,6                         | $F^-$   | $s^2 p^6$                                     | 3,63                         |
| $Mg^-$  | $s^2 p^1$                                     | -0,3                         | $Cl^-$  | $s^2 p^6$                                     | 3,78                         |
| $B^-$   | $s^2 p^2$                                     | 0,2                          | $Br^-$  | $s^2 p^6$                                     | 3,52                         |
| $Al^-$  | $s^2 p^2$                                     | 0,6                          | $I^-$   | $s^2 p^6$                                     | 3,12                         |
| $C^-$   | $s^2 p^3$                                     | 1,7                          | $Cu^-$  | $d^{10} s^2$                                  | 1,0                          |
| $Si^-$  | $s^2 p^3$                                     | 2,2                          | $Ag^-$  | $d^{10} s^2$                                  | 1,13                         |
| $N^-$   | $s^2 p^4$                                     | 0,0                          | $Au^-$  | $d^{10} s^2$                                  | 2,43                         |
| $P^-$   | $s^2 p^4$                                     | 0,8                          |   |   |                              |

При образовании ряда химических соединений один атом отдает электрон, а другой захватывает. Например, при образовании  $CsCl$  электрон от атома цезия переходит к атому хлора. Способность атома захватывать электрон при образовании соединений характеризуется электроотрицательностью. За приближенную меру электроотрицательности атома  $x$  можно принять полусумму энергии  $i$ , соответствующей первому потенциалу ионизации, и энергии сродства к электрону  $w_e$ , т. е.

$$x = \frac{1}{2} (i + w_e). \quad (1-4)$$

Значение электроотрицательностей ряда атомов показано на рис. 1-4. Все элементы можно расположить в ряд по возрастаю-

щим значениям электроотрицательностей. Тогда атом, стоящий в середине ряда, при образовании соединения с атомом, стоящим левее его, принимает электрон, а при образовании соединения с атомом, стоящим справа, отдает последнему электрон. Элементы, стоящие в начале ряда, в частности атомы щелочных металлов, становятся положительными ионами при образовании соединений и называются электроположительными элементами, а элементы, стоящие в конце ряда, например галоиды, образуют отрицательные ионы и называются электроотрицательными элементами.

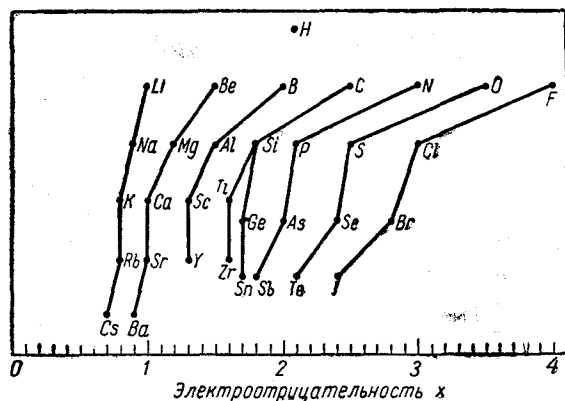


Рис. 1-4. Шкала электроотрицательности элементов (по Паулингу)

С возрастанием величины электроотрицательности постепенно совершается переход от электроположительных к электроотрицательным элементам; нет резкой границы, отделяющей электроположительные элементы от электроотрицательных. Однако по химическим признакам можно провести условную границу, отделяющую электроположительные элементы (металлы) от электроотрицательных (металлоидов).

#### Атомные и ионные связи

При сближении атомов на расстояние порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или силами притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии и образовывать относительно устойчивые соединения. Нередко образуются молекулы, содержащие небольшое число

атомов, как, например,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$  и  $C_2H_5OH$ , или кристаллы, например металлические кристаллы натрия, золота, железа, валентные кристаллы германия, кремния или ионные кристаллы, как  $NaCl$ ,  $KJ$ .

Во всех соединениях связь атомов обусловлена в основном силами электрического взаимодействия электронов и ядер и в небольшой степени силами магнитного взаимодействия. Электроны внутренних, полностью заполненных слоев прочно связаны с атомным ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешнего, не полностью заполненного слоя электронной оболочки. Электроны, находящиеся в незаполненном слое, называются валентными электронами. В зависимости от строения внешних слоев, вступивших в соединения атомов, различают четыре основных типа химической связи:

1. Ковалентная (валентная, или гомеоплярная) химическая связь, осуществляющаяся между металлоидными атомами, которые остаются электрически нейтральными, например связь между атомами в молекуле  $Cl_2$  или  $H_2$ .

2. Ионная химическая связь, которая возникает между металлическими и металлоидными атомами вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу, например связь между  $Na$  и  $Cl$  в кристалле  $NaCl$ .

Существует вид смешанной химической связи; частично ионная и частично ковалентная химическая связь, когда валентные электроны несколько смещаются от одного атома к другому, но не в такой степени, как в ионных соединениях.

3. Донорно-акцепторная связь, которая возникает между элементами различных групп периодической системы, например между атомами третьей и пятой групп. Эта связь осуществляется путем передачи одного электрона от атома элемента пятой группы атому элемента третьей группы.

4. Металлическая химическая связь, имеющая место между атомами в металлических кристаллах, причем валентные электроны могут свободно перемещаться по кристаллу и связывают положительно заряженные атомные остовы. Примером может служить связь в кристалле лития.

В кристаллах щелочных металлов каждый атом окружен восемью ближайшими соседями, находящимися в первой координационной сфере, и шестью атомами, находящимися во второй координационной сфере, радиус которой на 14% больше радиуса первой сферы. Таким образом, каждый атом окружен 14 соседями, с которыми образует химические связи. На осуществление всех 14 связей атом может отдать лишь один имеющийся у него валентный электрон. Следовательно, на осуществление каждой

связи приходится менее одного электрона. В случае ковалентной связи каждый атом отдает по одному электрону, так что каждая такая связь осуществляется двумя электронами. Поэтому энергия каждой связи между атомами в металле меньше, чем энергия одной ковалентной связи между атомами в молекуле.

Однако энергия связей атома в металле велика ввиду большого их числа. Вследствие взаимодействия одного электрона сразу со многими атомами в металле возникает полосатый энергетический спектр электрона в металле, вместо дискретного, линейчатого спектра электрона в отдельном атоме. Валентные электроны в металле не связаны с каким-либо одним атомом, а могут двигаться по всему кристаллу.

Необходимо остановиться на вопросе об энергии связи.

Энергия системы атомов (молекулы или кристалла)  $\omega$  складывается из потенциальной  $\omega_n$  и кинетической  $\omega_k$  энергий атомных ядер и электронов

$$\omega = \omega_n + \omega_k. \quad (1-5)$$

Потенциальная энергия  $\omega_n$  представляет собой энергию электрического и магнитного взаимодействия атомных ядер и электронов. Энергия магнитного взаимодействия мала по сравнению с энергией электрического взаимодействия, поэтому при расчете энергии химических связей энергию магнитного взаимодействия не учитывают. При образовании химических соединений потенциальная и кинетическая энергии электронов полностью заполненных слоев практически постоянны. Кинетическая энергия ядер является энергией теплового движения, так что при расчете энергии химической связи ее можно не учитывать, считая ядра покоящимися. Следовательно, энергия химической связи равна изменению потенциальной и кинетической энергий валентных электронов и потенциальной энергии атомных остовов, т. е. ядер и окружающих их заполненных слоев, при образовании соединения.

### Атомные и ионные радиусы

При изучении химических соединений у простых веществ удобно пользоваться представлением об ионных и атомных радиусах. Как известно, состояние реальных газов описывается уравнением Ван дер Ваальса, при выводе которого атомы одноатомных газов считаются твердыми шарами радиуса  $r_b$ , называемого вандерваальсовским радиусом. Значения вандерваальсовских радиусов приведены в табл. 1-7.

При определении межатомных расстояний в кристаллических решетках с погрешностью до нескольких процентов атомы и ионы можно приближенно рассматривать как твердые шары, раз-

меры которых определяются порядковым номером элемента в таблице Д. И. Менделеева, зарядом иона и координационным числом. Размеры убывают с увеличением заряда. Например, радиусы ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  примерно в два раза меньше, чем радиусы металлических атомов Mg и Ti. Атомные металлические радиусы и ионные радиусы приведены в табл. 1-7 для случая, когда металлические атомы находятся в окружении 12 ближайших соседей, а ионы — шести соседей, т. е. для координационных чисел  $k$ , равных 12 и 6 соответственно. Для решеток с другими значениями координационных чисел  $k$  следует вводить поправки, указанные в таблице. Кроме того, в таблице приведены атомные ковалентные радиусы и поправка на кратность химической связи для атомов C и N, а также указана длина одновалентной связи; длина двойной и тройной связи короче, чем одиночной.

### 1-3. КОВАЛЕНТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Одинаковые атомы металлоидов образуют друг с другом гомополярные соединения, например  $O_2$ ,  $Cl_2$ , в которых химическая связь является ковалентной. При кристаллизации подобные соединения образуют молекулярные кристаллы.

Существует несколько приближенных методов вычисления энергии химической связи. Один из них — метод Гейтлера—Лондона — был предложен для вычисления энергии молекулы водорода. Этот метод дает сравнительно правильную величину энергии химической связи молекулы водорода, хотя приводит и к неверным значениям потенциальной и кинетической энергии электронов. Достоинство метода Гейтлера—Лондона по сравнению с другими более точными и сложными методами состоит в наглядности, которая утрачивается в более точных методах. Кроме того, метод Гейтлера—Лондона позволяет сравнительно просто объяснить большинство экспериментальных фактов и обосновать химическую теорию валентности.

Модель Гейтлера—Лондона позволяет сделать предположение, что для осуществления одной химической связи нужно, чтобы в соседних атомах имелись два электрона с противоположно ориентированными спинами и чтобы волновые функции этих электронов перекрывались. С этой точки зрения одну связь осуществляет пара электронов с противоположно ориентированными спинами, двойную — две пары электронов с противоположно ориентированными спинами и тройную связь — три пары электронов с противоположно ориентированными спинами. Такой способ объяснения валентности и на его основе свойств химических соединений называется методом электронных пар. Объясняя свойства многих молекул, он не охватывает случаев,



когда химическая связь осуществляется одним электроном или нечетным количеством электронов, например, в молекулах  $\text{Li}_2^+$  или  $\text{NO}_2$ . Такие случаи объясняются на основе другого приближенного метода расчета химической связи — метода молекулярных орбит.

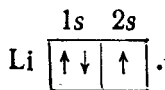
Электроны с противоположно ориентированными спинами, обуславливающие химическую связь, называются связывающими электронами, электроны с параллельно ориентированными спинами, приводящие к взаимному отталкиванию атомов, — разрыхляющими электронами. В методе молекулярных орбит связывающие электроны описываются симметричными функциями, а разрыхляющие — антисимметричными функциями.

Два электрона в одном атоме с противоположно ориентированными спинами, один из которых будет разрыхляющим, а другой — связывающим, не дают химической связи. Для образования связей необходимы электроны, у которых нет партнеров с противоположно ориентированными спинами. С этой точки зрения рассмотрим валентность химических элементов.

### Валентность элементов в соединениях

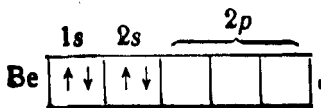
У атома водорода в состоянии  $1s$  находится один электрон, и он одновалентен; у атома гелия — два электрона с противоположно ориентированными спинами. Эти «спаренные» электроны не участвуют в образовании химической связи, и гелий инертен.

Атом лития имеет структуру:

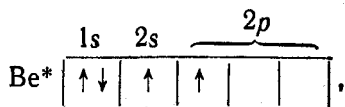


Два электрона лития в состоянии  $1s$  с противоположно ориентированными спинами не образуют химических связей. Электрон в состоянии  $2s$  со свободным спином может участвовать в образовании одной химической связи. Следовательно, литий одновалентен.

У атомов следующего элемента, бериллия, есть четыре электрона в состояниях  $1s$  и  $2s$  с попарно скомпенсированными спинами. В основном, невозбужденном состоянии, приведенном на схеме



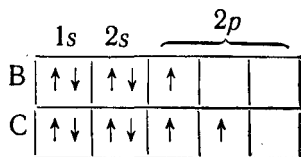
у атома бериллия  $\text{Be}$  нулевая валентность. Однако возбужденный атом бериллия  $\text{Be}^*$ , как видно из схемы



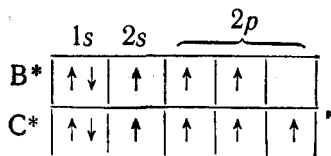
имеет два неспаренных электрона: один в состоянии  $2s$  и один в состоянии  $2p$ . Поэтому возбужденный атом бериллия двухвалентен. На возбуждение атома бериллия, на переход электрона из состояния  $2s$  в состояние  $2p$  затрачивается относительно небольшая энергия, около  $2,7 \text{ эв}$ . Последующее выделение энергии при образовании химической связи компенсирует небольшую затрату энергии на возбуждение атома бериллия. Для того чтобы атом бериллия вступил в химическую реакцию, необходимо его возбудить, т. е. необходима некоторая энергия активизации реакции. Возбуждение электрона из состояния  $1s$  в состояние  $2p$  в атоме бериллия требует слишком большой затраты энергии, которая не окупается при образовании химической связи, так что  $1s$ -электрон не возбуждается.

Подобно этому не возбуждаются при химических реакциях электроны  $K$ -слоя в атомах гелия, лития и всех других элементов с большим атомным номером. Энергия, затрачиваемая на возбуждение, сообщается в ходе химической реакции, поэтому возбуждение происходит, если оно требует меньшей энергии, чем та, которая выделяется при образовании связей.

Атомы бора и углерода



могут быть возбуждены в трех- и четырехвалентное состояние



в котором у возбужденного атома бора  $\text{B}^*$  три, а у возбужденного атома углерода  $\text{C}^*$  четыре неспаренных электрона. Как известно, углерод может образовывать соединения  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , где

он двух- и четырехвалентен, что подтверждается приведенными схемами.

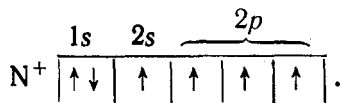
Как видно из схем

|    | 1s | 2s | 2p |    |    | 3s |
|----|----|----|----|----|----|----|
| N  | ↑↓ | ↑↓ | ↑  | ↑  | ↑  |    |
| O  | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  | ↑  |    |
| F  | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  |    |
| Ne | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |
| Na | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  |

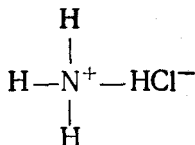
азот трехвалентен, кислород двухвалентен, фтор одновалентен, неон инертен и натрий одновалентен. У атомов N, O и F переход электрона из состояния 2s в 2p-состояние не приводит к образованию новых «неспаренных» электронов, а возбуждение электрона в 3s-состояние требует слишком большой затраты энергии. По этой же причине неон инертен, а натрий одновалентен. В третьем и последующих периодах повторяются примерно те же закономерности, что и во втором периоде, но в третьем периоде может происходить возбуждение электронов из состояний 3s и 3p в 3d-состояние, поскольку такое возбуждение требует небольшой затраты энергии. В частности, с переходом электрона из состояния 3s в 3d-состояние связано то обстоятельство, что фосфор пятивалентен. В основном состоянии атом фосфора имеет конфигурацию M-слоя  $3s^23p^3$ , т. е. имеется три неспаренных электрона в 3p-состоянии, что соответствует трем валентностям. Переход в возбужденное состояние  $3s^13p^33d^1$  дает пять свободных электронов. Сера в основном состоянии имеет конфигурацию M-слоя  $3s^23p^4$ . Поскольку имеются два неспаренных p-электрона, сера двухвалентна. Возбуждение электронов из состояний 3p и 3s в 3d-состояние переводит атом серы в четырех- и шестивалентные состояния  $3s^23p^33d^1$  и  $3s^13p^33d^2$ . Атом хлора, одновалентный в основном состоянии с конфигурацией M-слоя  $3s^23p^5$ , может возбуждаться в трехвалентное состояние  $3s^23p^43d^1$ , пятивалентное  $3s^23p^33d^2$  и семивалентное  $3s^13p^33d^3$ .

Представляет интерес то обстоятельство, что некоторые атомы имеют более высокую валентность, чем это необходимо для ковалентной связи. Например, азот, который должен бы быть трехвалентным, является пятивалентным, в частности в таком соединении, как нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При образовании молекулы нашатыря один электрон от атома азота переходит к атому хлора,

причем образуется ион азота  $N^+$ , имеющий электронную конфигурацию с четырьмя неспаренными электронами

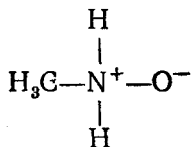


Таким образом, в молекуле



четыре связи атома азота являются валентными, а пятая — ионной; эта связь обеспечивается электрическим притяжением отрицательного иона хлора и положительного иона азота. В ионе хлора  $Cl^-$ , как и в оболочке инертного газа аргона, имеются только спаренные электроны, которые не участвуют в образовании ковалентных связей.

В молекуле



связь между N и O состоит из одной ковалентной и одной ионной связи и называется семиполярной (т. е. полуполярной) связью.

Одиночная химическая связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами. Электроны с параллельными спинами способствуют отталкиванию атомов. Интересно выяснить, как ведут себя электроны, входящие в разные пары, при образовании двойных и тройных связей. Пусть имеются два электрона, спины которых либо параллельны, либо антипараллельны. Если спины антипараллельны, суммарный спин двух электронов равен нулю и единственное значение проекции суммарного спина на какое-либо направление равно нулю. Если спины параллельны, возможны три значения проекции суммарного спина на заданное направление. Суммарный спин двух электронов, входящих в разные пары, не имеет определенного значения, и соответствующее спиновое состояние является наложением указанных четырех состояний. При пренебрежении спиновым магнитным взаимодействием все четыре состояния налагаются с одинаковым статистическим весом, т. е. в состоянии с неопределенным спином статистический вес состояния с параллельной ориентацией

спинов равен трем четвертям, а с противоположной ориентацией спинов только одной четверти.

Среднее значение энергии взаимодействия электронов, входящих в разные пары, представляет собой сумму трех четвертей энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами и одной четверти энергии взаимодействующих электронов с противоположно направленными спинами. Следовательно, взаимодействие электронов, входящих в разные пары, приводит к отталкиванию атомов. Энергия связи велика, если облака электронов, входящих в одну пару, перекрываются сильно, а облака электронов разных пар перекрываются слабо.

#### 1-4. ИОННАЯ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗИ

##### Ионная химическая связь

В химических соединениях типа солей металлы образуют положительные, а металлоиды — отрицательные ионы. При соединении атомов металла с атомами металлоида валентные электроны атомов металла переходят к атомам металлоида, и связь между атомами осуществляется за счет электрического взаимодействия отрицательно и положительно заряженных ионов. Соединения металлов с металлоидами называются гетерополярными, а химическая связь в них — ионной связью. При кристаллизации такие соединения образуют ионные кристаллы.

При большой разности электроотрицательностей реагирующих атомов образование ионной связи может оказаться более выгодным, чем образование ковалентной связи.

Энергия образования  $w_{св}$  ионной молекулы из металлического и металлоидного атомов складывается из трех частей:

$$w_{св} = -w_n + w_{ср} + w_s, \quad (1-6)$$

где  $w_n$  — энергия ионизации металлического атома;

$w_{ср}$  — энергия сродства к электрону металлоидного атома;

$w_s$  — энергия электрического взаимодействия положительного и отрицательного ионов.

Типичными ионными соединениями являются щелочно-галлоидные соединения. Атомы щелочных металлов имеют сравнительно низкую энергию ионизации, а галлоидные атомы характеризуются относительно большой энергией сродства к электрону. Например, для одной молекулы NaCl имеем:  $w_n = 5,1$  эв,  $w_{ср} = 3,7$  эв и  $w_s = 5,7$  эв. Таким образом,  $w_{св} = -5,1 + 3,7 + 5,7 = 4,3$  эв = 101 ккал/моль. Энергия связи молекулы NaCl, определенная экспериментально при спектроскопических исследованиях, составляет 98 ккал/моль. Более подробно энергия кристаллов рассмотрена в § 1-8.

### Донорно-акцепторная связь

Донорно-акцепторная связь осуществляется в том случае, когда один атом (называемый донором) отдает электрон, а другой атом (называемый акцептором) захватывает электрон, который затем участвует в создании химической связи как обычный валентный электрон. Например, полупроводниковые кристаллы  $\text{InSb}$ , образованные элементом третьей группы индием и элементом пятой группы сурьмой, по своему строению напоминают кристаллы алмаза, где атомы углерода связаны друг с другом четырьмя валентными связями. Образование связей в кристалле  $\text{InSb}$  можно представлять так, что каждый  $\text{Sb}$  отдает  $\text{In}$  один валентный электрон, после чего и атом  $\text{Sb}$ , и атом  $\text{In}$  имеют по четыре валентности и могут образовывать четыре химические связи. Каждый атом  $\text{Sb}$  связан с соседними четырьмя атомами  $\text{In}$  четырьмя химическими связями, и каждый атом  $\text{In}$  связан с соседними четырьмя атомами  $\text{Sb}$  тоже четырьмя связями. С помощью собственных трех валентных электронов атом  $\text{In}$  может осуществлять только три валентные связи. Четвертая валентная связь устанавливается при помощи пары электронов атома  $\text{Sb}$ .

#### 1-5. ПОЛЯРНЫЕ И НЕПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Наиболее простое строение у молекул одноатомных газов. Атомы инертных газов имеют полностью заполненную сферически симметричную электронную оболочку. Центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром атома, в котором расположено ядро. Строение атома гелия представлено на рис. 1-5, *а*, где области с большей плотностью заряда отмечены более густым расположением точек, «размазанный» в пространстве отрицательный заряд электронов в атоме гелия убывает с увеличением расстояния от ядра, как показано на рис. 1-5, *б*. Молекулы, в которых совпадают центры тяжести отрицательного и положительного заряда, не имеют постоянного дипольного момента и называются нейтральными, или неполярными, молекулами. Не имеют дипольного момента молекулы двухатомных газов, построенные из двух одинаковых атомов, например молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,

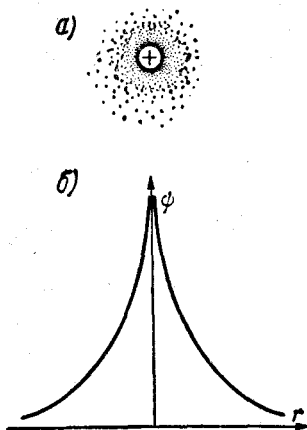


Рис. 1-5. Строение атома гелия (*а*) и распределение плотности его отрицательного заряда (*б*)

$O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  и т. д. Распределение отрицательного заряда электронов в этих молекулах одинаково относительно ядер обоих атомов, как видно из рис. 1-6, где изображено распределение отрицательного заряда в молекуле  $H_2$ . Области с большей плотностью отрицательного заряда заполнены точками более густо. Такие двухатомные молекулы нейтральны.

Молекулы ионных соединений имеют постоянный дипольный момент и называются дипольными, или полярными, молекулами. Схематично такую молекулу можно представить как состоящую из положительных и отрицательных ионов, связанных между

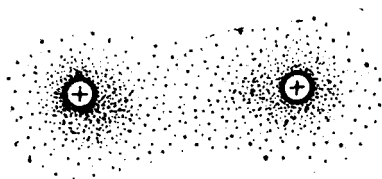


Рис. 1-6. Строение молекулы двухатомных газов

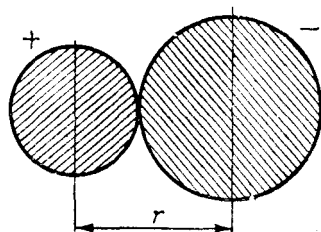


Рис. 1-7. Строение дипольной молекулы

собой силами электрического притяжения (рис. 1-7). Абсолютное значение дипольного момента молекулы  $\mu$  равно произведению заряда иона  $q$  на расстояние между ядрами ионов  $r$ , т. е.

$$\mu = qr. \quad (1-7)$$

Для одновалентных ионов  $q$  равен элементарному заряду  $q_e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE единиц заряда. Для двухвалентных и трехвалентных ионов заряды ионов соответственно больше: для молекул, состоящих из двух многовалентных ионов, находящихся на расстоянии  $r$ , дипольный момент

$$\mu = zq_e r,$$

где  $z$  — валентность иона. Из уравнения (1-7) следует, что дипольный момент молекулы имеет порядок  $10^{-18}$  CGSE единиц момента. Дипольный момент молекулы принято выражать в более мелких единицах, называемых дебаями; 1 дебай =  $10^{-18}$  CGSE единиц момента.

Дипольные моменты молекул, измеренные в дебаях, имеют величины, близкие к единице (табл. 1-8).

В таблице приведены величины дипольных моментов некоторых двухатомных молекул, расстояния между атомами в этих молекулах и разности электроотрицательностей атомов.

Таблица 1-8

Дипольные моменты  $\mu$  некоторых молекул и расстояния между ядрами  $r$ 

| Молекула | $\mu$ , дебай | $r$ , Å | $\mu/qr$ | $x_A - x_B$ |
|----------|---------------|---------|----------|-------------|
| KCl      | 6,3           | 2,79    | 0,47     | 2,2         |
| HF       | 1,93          | 0,92    | 0,43     | 1,9         |
| HCl      | 1,03          | 1,27    | 0,17     | 0,9         |
| HBr      | 0,78          | 1,41    | 0,11     | 0,7         |
| HJ       | 0,38          | 1,61    | 0,05     | 0,4         |

Дипольные моменты не равны нулю у многих несимметричных двухатомных молекул с частично ковалентной связью, построен-

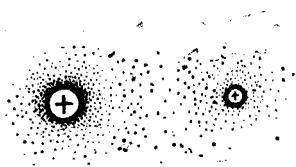


Рис. 1-8. Строение молекулы HF

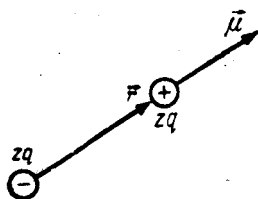


Рис. 1-9. К определению дипольного момента

ных из атомов с различными электроотрицательностями. В таких молекулах, хотя связь в основном и является ковалентной, валентные электроны, обуславливающие связь, расположены несимметрично и ближе к атому с большей электроотрицательностью. Таким образом, отрицательный заряд смещен в сторону атома, имеющего большую электроотрицательность. Примером такой молекулы является молекула HF (рис. 1-8).

Дипольные моменты двухатомных молекул примерно пропорциональны разности электроотрицательностей атомов. Например, если молекула образована атомами  $A$  и  $B$ , дипольный момент молекулы  $\mu$  пропорционален разности  $x_A - x_B$ .

За направление дипольного момента принято направление от отрицательного к положительному заряду, как представлено на рис. 1-9, где обозначены центры тяжести положительного и отрицательного зарядов.

Дипольный момент является векторной величиной

$$\vec{\mu} = zq_s r. \quad (1-8)$$

В случае молекул с чисто ионной связью  $r$  есть расстояние между ядрами положительного и отрицательного ионов. В молекуле с частично ионной и частично ковалентной связью  $r$  есть



расстояние между центрами тяжести положительного заряда, и смещенного отрицательного заряда молекулы. Это можно видеть на примере молекулы  $\text{HCl}$ , в которой расстояние между  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  составляет  $1,28 \text{ \AA}$ . Если вычислять дипольный момент молекулы  $\text{HCl}$ , пользуясь формулой (1-8), и принять  $r = 1,28 \text{ \AA}$ ; получим для  $\mu_{\text{выч}}$  значение  $6,1 \text{ дебая}$ , что превышает действительную величину дипольного момента, равную  $1,03 \text{ дебая}$ . Отношение

$$x = \frac{\mu_{\text{экс}}}{\mu_{\text{выч}}} \quad (1-9)$$

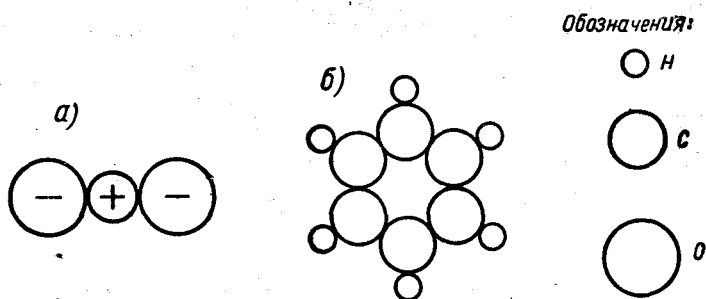


Рис. 1-10. Строение молекул двуокиси углерода (а) и бензола (б)

характеризует вклад ионной связи в создание дипольного момента. Здесь  $\mu_{\text{экс}}$  — экспериментально найденное значение момента молекулы и  $\mu_{\text{выч}}$  — вычисленное значение момента в предположении, что  $\mu_{\text{выч}} = zq_s r_A$ , где  $r_A$  — расстояние между ядрами атомов. Для ионной связи  $x = 1$ , для ковалентной  $x = 0$ . В случае молекулы  $\text{HCl}$  отношение  $x = 0,17$ . Обычно долю ионной связи выражают в процентах, так что связь в молекуле  $\text{HCl}$  на 17% является ионной. Следовательно, изучение дипольных моментов молекул позволяет определить характер химических связей в соединениях и уточнить их строение.

Дипольный момент сложных молекул, состоящих из трех и более атомов, зависит от их строения. Молекулы, имеющие центр симметрии (например молекулы окиси углерода и бензола), показанные на рис. 1-10, не обладают дипольным моментом.

Молекула  $\text{CO}$  имеет дипольный момент, равный  $0,11 \text{ дебая}$ , направленный от атома кислорода к атому углерода. В линейной молекуле  $\text{CO}_2$  два момента направлены друг против друга — от атомов кислорода к атому углерода и компенсируют друг друга.

Несимметричные молекулы, построенные из атомов с разными электроотрицательностями, обладают дипольным моментом. Типичной дипольной молекулой является молекула воды

(рис. 1-11, а). В молекуле воды ядро иона кислорода и протон находятся на расстоянии  $1,07 \text{ \AA}$ , протоны удалены друг от друга на расстояние примерно  $1,6 \text{ \AA}$ . Вследствие разности электроотрицательностей атомов Н и О отрицательный заряд смещается к атому кислорода, и связь О—Н имеет дипольный момент. Угол между двумя связями в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  равен  $104,5^\circ$  и результирующий дипольный момент молекулы воды представляет собой геометрическую сумму дипольных моментов связей О—Н (рис. 1-11, б).

Молекула хлорбензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , показанная на рис. 1-12, а, имеет дипольный момент  $\mu$ , равный  $1,56 \text{ дебая}$ .

Дихлорбензол  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  может существовать в трех изомерных формах: орто-, мета- и пара-. Молекулы ортодихлорбензола, метадихлорбензола и парадихлорбензола показаны на рис. 1-12, б, в и г соответственно.

Обычно в названиях химических соединений приставки: орто-, мета- и пара- обозначаются первыми буквами: *о*-, *м*- и *п*-, например: *о*-дихлорбензол, *м*-дихлорбензол и *п*-дихлорбензол. Дипольные моменты связей С—Cl в *о*-дихлорбензоле и *м*-дихлорбензоле направлены под углами  $60^\circ$  и  $120^\circ$  соответственно. В результате молекулы *о*-дихлорбензола и *м*-дихлорбензола имеют дипольные моменты, не равные нулю. Дипольные моменты связей С—Cl в молекуле *п*-дихлорбензола направлены в противоположные стороны, вследствие чего результирующий момент  $\mu_{\text{экс}} = 0$ , и эта молекула не имеет дипольного момента.

Дипольные моменты имеют молекулы бромбензола, *о*-дибромбензола, *м*-дибромбензола:

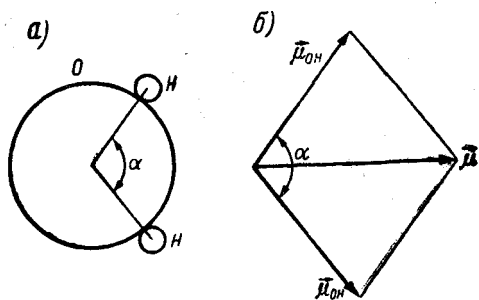
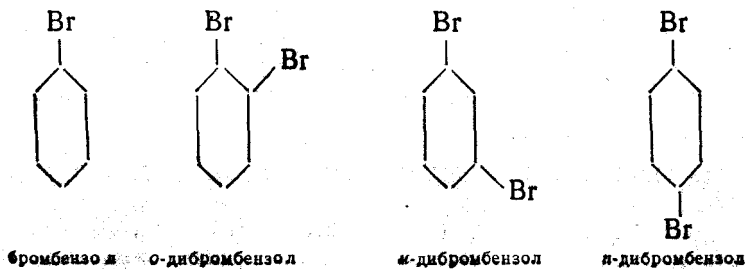


Рис. 1-11. Строение молекулы воды (а) и диаграмма ее дипольных моментов (б)

Молекула *n*-дибромбензола не имеет дипольного момента.

Для того чтобы молекула имела дипольный момент, помимо несимметричности строения, необходимо, чтобы молекула содержала атомы с различными электроотрицательностями. Например, молекулы метилбензола, *o*-диметилбензола и *m*-диметилбензола не имеют дипольных моментов. Не обладает дипольным моментом и молекула *n*-диметилбензола. Метилбензол имеет

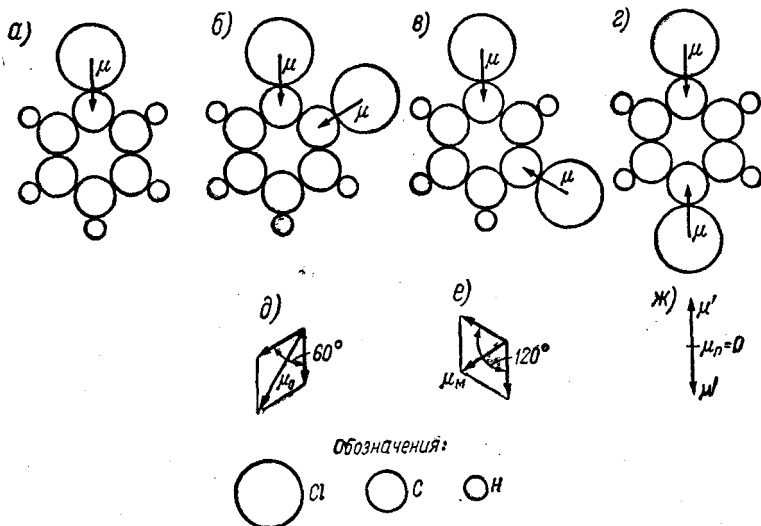
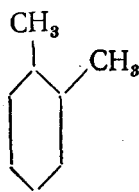
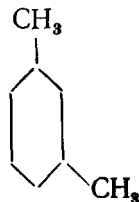


Рис. 1-12. Строение молекул хлорбензола (а), дихлорбензола (б, в, г) и диаграммы дипольных моментов дихлорбензола (д, е, ж).

техническое название толуол, а диметилбензол — ксилол. Молекулы этих веществ имеют структурные формулы:



толуол

*o*-ксилол*m*-ксилол*n*-ксилол

Обычно технический ксилол представляет собой смесь трех изомеров.

Однако молекулы, содержащие атомы F, Cl, Br, O, могут обладать дипольными моментами. Большой дипольный момент у

веществ, включающих в себя группу  $\text{NO}_2$  или группу  $\text{OH}$ . Например, нитробензол со структурной формулой



имеет дипольный момент, равный 3,87 *дебая*.

Большая величина дипольного момента молекулы ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , равная 2,85 *дебая*, обусловлена наличием связи  $\text{C}=\text{O}$ . Дипольный момент несимметричной молекулы хлороформа  $\text{CHCl}_3$  равен 1,05 *дебая*.

Группу атомов с дипольным моментом, например группу  $\text{OH}$ , группу  $\text{CO}$ , можно назвать дипольной, или полярной, группой. Молекулы, содержащие полярные группы с несколькими нескомпенсированными дипольными моментами, имеют дипольный момент. В молекуле, содержащей только одну полярную группу, величина дипольного момента этой группы и дипольного момента всей молекулы слабо зависит от других атомов молекулы. Например, дипольные моменты молекул одноатомных спиртов: метилового  $\text{CH}_3\text{OH}$ , этилового  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и пропилового  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  — определяются в основном группой  $\text{OH}$  и равны примерно 1,7 *дебая*.

Если молекула содержит несколько близко расположенных дипольных групп, эти группы влияют друг на друга, вследствие чего величины их дипольных моментов изменяются. Например, дипольный момент молекулы хлорбензола равен 1,56 *дебая*. Если считать, что полярные группы  $\text{C}-\text{Cl}$  в молекуле дихлорбензола имеют момент в 1,56 *дебая*, то для молекулы *o*-дихлорбензола получаем дипольный момент, равный 2,67 *дебая*, а измеренный экспериментально момент  $\mu_{\text{экс}} = 2,33$  *дебая*; вычисленный момент молекулы *m*-дихлорбензола равен 1,54 *дебая*, а измеренный экспериментально момент  $\mu_{\text{экс}} = 1,48$  *дебая*. Таким образом, полярные группы, создавая электрические поля, влияют на электрические моменты других атомов или групп атомов или, как принято говорить, поляризуют их.

Поляризующее действие дипольных групп друг на друга сравнительно велико, если эти группы близко расположены, как это, например, имеет место в *o*-дихлорбензоле. Если же дипольные группы сравнительно далеко находятся друг от друга, например полярные группы в *m*-дихлорбензоле, поляризующее действие этих групп невелико, и дипольные моменты молекул, вычисленные геометрическим сложением моментов отдельных групп, мало отличаются от измеренных дипольных моментов молекул. В ряде

случаев дипольные моменты сложных молекул органических соединений можно подсчитать, складывая геометрически дипольные моменты входящих в молекулы групп или связей. Дипольные моменты важнейших связей и групп даны в табл. 1-9, а дипольные моменты молекул — в табл. 1-10. В литературе приводятся также значения  $\mu$ , несколько отличающиеся от указанных в табл. 1-10.

Таблица 1-9

Дипольные моменты  $\mu$  связей и групп  
в органических соединениях

| Связь | $\mu$ ,<br>дебай | Связь           | $\mu$ ,<br>дебай |
|-------|------------------|-----------------|------------------|
| C—C   | 0                | C=N             | 3,94             |
| C=C   | 0                | C—O             | 1,12             |
| C≡C   | 0                | C=O             | 2,70             |
| C—H   | 0,4              | O—H             | 1,58             |
| C—F   | 1,83             | N—H             | 1,66             |
| C—Cl  | 2,05             | S—H             | 0,67             |
| C—Br  | 2,04             | CH <sub>3</sub> | 0,4              |
| C—J   | 1,80             | NO <sub>2</sub> | 3,95             |
| C—N   | 0,61             |                 |                  |

### Индукцированные дипольные моменты

Под действием внешнего электрического поля отрицательный и положительный заряды смещаются из положений, которые были равновесными в отсутствие поля. Вследствие этого нарушается симметрия нейтральной молекулы и она приобретает дипольный момент. Дипольный момент, появившийся под действием внешнего электрического поля, называется индуцированным дипольным моментом, в отличие от постоянного дипольного момента, который молекулы имеют в отсутствие электрического поля. Полярные молекулы под действием электрического поля приобретают дополнительный индуцированный момент, который векторно складывается с постоянным дипольным моментом. Образовавшийся под воздействием поля диполь называют индуцированным, а иногда также упругим диполем.

Индукцированный (наведенный) дипольный момент может возникнуть вследствие двух причин: смещения электронных оболочек, что может происходить как в нейтральной, так и в дипольной молекулах, и смещения ионов относительно друг друга в молекулах, содержащих ионы, таких, как NaCl. В первом случае поляризация называется электронной или электронно-упругой, во втором — ионно-упругой.

Силы, действующие на электрический заряд со стороны внешних электрических полей, как правило, значительно меньше сил, действующих в молекуле между положительным и отрицательным

Таблица 1-10

## Дипольные моменты молекул

| Вещество              | Формула                                | $\mu$ , дебай | Вещество       | Формула | $\mu$ , дебай |
|-----------------------|--|---------------|----------------|---------|---------------|
| Окись углерода        | CO                                     | 0,11          | Дихлорэтил     |         | 1,8           |
| Окись азота           | NO                                     | 0,1           | (цис)          |         |               |
| Углекислый газ        | CO <sub>2</sub>                        | 0             | o-дихлорбензол |         | 2,27          |
| Двуокись азота        | NO <sub>2</sub>                        | 0,4           | m-дихлорбензол |         | 1,48          |
| Сероуглерод           | CS <sub>2</sub>                        | 0             | p-дихлорбензол |         | 0             |
| Плавиновая кислота    | HF                                     | 1,91          | Хлорбензол     |         | 1,56          |
| Соляная кислота       | HCl                                    | 1,04          | Бромбензол     |         | 1,6           |
| Бромистый водород     | HBr                                    | 0,79          | Нитробензол    |         | 4,2           |
| Иодистый водород      | HI                                     | 0,38          | Анилин         |         | 1,53          |
| Иодистый натрий       | NaI                                    | 4,9           | Аммиак         |         | 1,46          |
| Хлористый калий       | KCl                                    | 6,8           | p-нитроанилин  |         | 6,2           |
| Иодистый калий        | KI                                     | 6,8           | Мочевина       |         | 4,56          |
| Сероводород           | H <sub>2</sub> S                       | 0,93          |                |         |               |
| Вода                  | H <sub>2</sub> O                       | 1,81          |                |         |               |
| Метиловый спирт       | CH <sub>3</sub> OH                     | 1,67          |                |         |               |
| Этиловый спирт        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH       | 1,7           |                |         |               |
| Пропиловый спирт      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH       | 1,66          |                |         |               |
| Ацетон                | CH <sub>3</sub> -C(=O)-CH <sub>3</sub> | 2,85          |                |         |               |
| Метиловый эфир        |  | 1,29          |                |         |               |
| Этиловый эфир         |  | 1,11          |                |         |               |
| Пропиловый эфир       |  | 1,00          |                |         |               |
| Метан                 | CH <sub>4</sub>                        | 0             |                |         |               |
| Хлористый метил       | CH <sub>3</sub> Cl                     | 1,15          |                |         |               |
| Хлороформ             | CHCl <sub>3</sub>                      | 1,05          |                |         |               |
| Этилен                | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>       | 0             |                |         |               |
| Дихлорэтил<br>(транс) |  | 0             |                |         |               |

зарядами. Действительно, расстояние между зарядами в молекуле имеет порядок одного или нескольких ангстрем. Напряженность электрического поля, создаваемая элементарным зарядом на расстоянии  $1\text{ \AA}$ , равна  $E = \frac{q_e}{r^2} = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{16} = 4,8 \cdot 10^6$  CGSE единиц  $= 1,44 \cdot 10^9$  в/см. Обычно в технике используются значительно более слабые поля, порядка  $10^5$  в/см или ниже. Можно считать, что внешнее поле слабо нарушает расположение зарядов в молекуле. Индуцированный момент  $\vec{m}$  пропорционален напряженности внешнего поля  $\vec{E}$

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}, \quad (1-10)$$

где коэффициент  $\alpha$  не зависит от напряженности поля  $\vec{E}$  и называется поляризуемостью молекулы, если рассматривается молекула во внешнем поле, или поляризуемостью атома или иона, если рассматривается атом или ион во внешнем электрическом поле.

Строго говоря, выражение (1-10) справедливо только для сферически симметричных молекул, атомов или ионов, у которых  $\alpha$  не зависит от направления электрического поля. У молекул, не обладающих сферической симметрией, например у молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , поляризуемость больше, когда поле  $\vec{E}$  направлено вдоль линии, соединяющей ядра атомов, и меньше, когда внешнее поле направлено в перпендикулярном направлении.

Поляризуемость имеет размерности  $\text{см}^3$ , как это следует из (1-10), если подставить размерности дипольного момента и напряженности поля:

$$\alpha = \frac{m}{E} = \frac{qr}{\frac{q}{r^2}} = r^3 [\text{см}^3].$$

Размерность  $\alpha$ , равная размерности объема, имеет тот физический смысл, что, грубо говоря, поляризуемость пропорциональна объему атомов или ионов. Это можно видеть, рассматривая упрощенно поляризуемость атома водорода.

Пусть в атоме водорода электрон движется по круговой орбите радиуса  $r$  в плоскости, перпендикулярной напряженности поля  $E$ , как показано на рис. 1-13. В отсутствие электрического поля электрон находится в плоскости орбиты, занимая положение 1, и на электрон со стороны ядра действует центростремительная сила

$$F = \frac{q_e^2}{r^2}. \quad (1-11)$$

Если приложено электрическое поле, на электрон будет действовать сила

$$f = q_3 E. \quad (1-12)$$

Сила  $f$ , малая по сравнению с  $F$ , незначительно смещает орбиту электрона в положение 2 на расстояние  $x$ . При этом величина центростремительной силы, действующей на электрон со стороны ядра, во внешнем электрическом поле  $F_1$  практически остается равной  $F$ , так как угол  $\beta$  очень мал (на рис. 1-13 этот угол изображен значительно увеличенным). Расстояние между ядром и электроном, движущимся по орбите 2, практически равно  $r$ . Смещение электрона у атома водорода вызывает появление индуцированного дипольного момента

$$m = \alpha E = q_3 x. \quad (1-13)$$

Составляющая  $F_1$  силы  $F$  уравновешивает силу внешнего электрического поля  $E$ , т. е.

$$F_1 = f = q_3 E; \quad (1-14)$$

$$F_1 = F \sin \beta = \frac{q_3^2}{r^2} \cdot \frac{x}{r}. \quad (1-15)$$

Определим  $x$  из (1-14) и (1-15):

$$x = \frac{r^3}{q_3} E. \quad (1-16)$$

Подставив значение  $x$  в (1-13), найдем

$$\alpha = r^3. \quad (1-17)$$

Таким образом, поляризуемость атома водорода пропорциональна кубу радиуса орбиты, по которой движется электрон. Квантовомеханический расчет для поляризуемости атома водорода дает значение

$$\alpha = \frac{9}{2} r^3, \quad (1-18)$$

где  $r$  — радиус боровской орбиты электрона в атоме водорода. Подставляя сюда значение  $r = 0,53 \text{ \AA}$ , получаем величину поляризуемости атома водорода  $\alpha = 0,665 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ .

Формула (1-18) годится для подсчета поляризуемости ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ , имеющих в оболочке один электрон, если вместо  $r$  подставить радиус  $r_z$  первой боровской орбиты электрона в соответствующих ионах:

$$\alpha_z = \frac{9}{2} r_z^3, \quad (1-19)$$

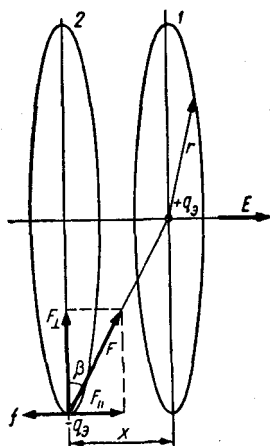


Рис. 1-13. К расчету момента атома водорода



где  $\alpha_z$  — поляризуемость одноэлектронного иона с номером  $z$ . Согласно боровской теории атома

$$r_z = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 q_s^2 m z}, \quad (1-20)$$

где  $q_s$  и  $m$  — заряд и масса электрона. Следовательно, поляризуемость одноэлектронных ионов обратно пропорциональна кубу атомного номера:

$$\alpha_z = \frac{\alpha}{z^3} = \frac{0,665 \cdot 10^{-24}}{z^3} \text{ [см}^3\text{]}, \quad (1-21)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость атома водорода. Значения поляризуемости ряда ионов, подсчитанные по этой формуле, приведены в табл. 1-11.

Аналогичная зависимость поляризуемости от атомного номера наблюдается у ионов, содержащих только два электрона в заполненном  $K$ -слое. Как видно из табл. 1-12, поляризуемость ионов, содержащих одинаковое число электронов, уменьшается с увеличением атомного номера.

Таблица 1-11

Радиусы боровских орбит  
и поляризуемости водорода  
и водородоподобных ионов

| $z$ | Элемент          | $r_z, \text{ \AA}$ | $\alpha \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$ |
|-----|------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1   | H                | 0,529              | 0,66                                 |
| 2   | He <sup>+</sup>  | 0,264              | 0,083                                |
| 3   | Li <sup>2+</sup> | 0,175              | 0,0247                               |
| 4   | Be <sup>3+</sup> | 0,132              | 0,0104                               |
| 5   | B <sup>4+</sup>  | 0,106              | 0,0053                               |
| 6   | C <sup>5+</sup>  | 0,088              | 0,003                                |

Таблица 1-12

Поляризуемости ионов,  
содержащих два электрона

| $z$ | Элемент          | $\alpha \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$ |
|-----|------------------|--------------------------------------|
| 2   | He               | 0,197                                |
| 3   | Li <sup>+</sup>  | 0,079                                |
| 4   | Be <sup>2+</sup> | 0,035                                |
| 5   | B <sup>3+</sup>  | 0,020                                |
| 6   | C <sup>4+</sup>  | 0,012                                |

Поляризуемость, связанная со смещением электронов в  $K$ -слое, по мере увеличения атомного номера убывает, и у атомов с большим атомным номером она очень мала (табл. 1-11). Хотя поляризуемость атомов и ионов связана со смещением всех электронов, однако больший вклад в поляризуемость частиц с большим числом электронов дает смещение электронов внешних слоев; у атомов — в основном смещение валентных электронов.

Атомы инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe содержат одинаковое число электронов во внешнем слое: два  $s$ -электрона и шесть  $p$ -электронов. По мере увеличения атомного номера у элементов одной группы таблицы Д. И. Менделеева, в частности у инертных газов, растут размеры электронных оболочек атомов и осла-

бевае связь электронов с ядром. Слабо связанные электроны легче, чем сильно связанные, смещаются внешним электрическим полем, и поляризуемость атомов инертных газов с большим номером больше, чем с малым номером, как видно из табл. 1-13.

Таблица 1-13

Поляризуемости  $\alpha$ , первые ионизационные потенциалы  $I_1$  и вандерваальсовские радиусы  $r$  атомов инертных газов

| $z$ | Элемент | $r \cdot 10^8, \text{ см}$ | $I_1, \text{ эв}$ | $\alpha \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$ |
|-----|---------|----------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 10  | Ne      | 1,59                       | 40,90             | 0,394                                |
| 18  | Ar      | 1,91                       | 27,82             | 1,65                                 |
| 36  | Kr      | 2,01                       | 13,90             | 2,51                                 |
| 54  | Xe      | 2,20                       | 12,08             | 4,10                                 |

Подобная зависимость поляризуемости от атомного номера характерна для элементов, стоящих в одной группе таблицы Д. И. Менделеева. Например, по мере увеличения атомного номера растет объем одновалентных ионов, структура электронной оболочки которых подобна структуре электронной оболочки инертных газов, уменьшается второй ионизационный потенциал (т. е. уменьшается энергия вырывания второго электрона) и увеличивается поляризуемость. Значения поляризуемости, второго ионизационного потенциала и ионных радиусов щелочных ионов приведены в табл. 1-14.

Таблица 1-14

Поляризуемости  $\alpha$ , вторые ионизационные потенциалы  $I_2$  и ионные радиусы  $r$  ионов щелочных металлов

| $z$ | Элемент         | $I_2, \text{ эв}$ | $r \cdot 10^8, \text{ см}$ | $\alpha \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$ |
|-----|-----------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 3   | Li <sup>+</sup> | 75,3              | 0,70                       | 0,079                                |
| 11  | Na <sup>+</sup> | 47,0              | 0,98                       | 0,197                                |
| 19  | K <sup>+</sup>  | 31,7              | 1,33                       | 0,879                                |
| 37  | Rb <sup>+</sup> | —                 | 1,19                       | 1,81                                 |
| 55  | Cs <sup>+</sup> | —                 | 1,70                       | 2,48                                 |

При увеличении атомного номера в пределах одного периода таблицы Д. И. Менделеева могут происходить уменьшение размеров атомов, увеличение первого потенциала ионизации и уменьшение поляризуемости. Например, несмотря на увеличение

количества электронов, поляризуемость атомов второго периода убывает с увеличением атомного номера (табл. 1-15).

Таблица 1-15

Поляризуемости  $\alpha$ , первые ионизационные потенциалы  $I_1$  и вандерваальсовские радиусы  $r$  атомов второго периода таблицы

Д. И. Менделеева

| $z$ | Элемент | $I_1$ , эв | $r \cdot 10^8$ , см | $\alpha \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup> |
|-----|---------|------------|---------------------|--|
| 7   | N       | 14,5       | 1,5                 | 0,96                                     |
| 8   | O       | 13,6       | 1,4                 | 0,64                                     |
| 9   | F       | 18,1       | 1,35                | 0,40                                     |

Большую поляризуемость имеют отрицательные ионы  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ , избыточные электроны которых слабо связаны и легко смещаются. Поляризуемость и усредненные радиусы некоторых ионов приведены в табл. 1-16.

У молекул, обладающих сферической симметрией, например у молекул инертных газов, поляризуемость одинакова во всех направлениях. Можно считать, что у молекул со сравнительно высокой симметрией, как, например,  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $SF_6$ , поляризуемость не зависит от направления. У линейных молекул, как  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ , плоских молекул, например молекулы бензола, или у молекул сложной формы поляризуемость может быть различной в различных направлениях. В молекулах  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  электроны легче смещаются в направлении оси молекул, чем в перпендикулярном направлении. Следовательно, поляризуемость в направлении оси  $\alpha_1$  будет больше, чем поляризуемость в перпендикулярном направлении  $\alpha_2$ . У молекулы бензола электроны легче смещаются в плоскости кольца, чем в перпендикулярном направлении. Для сложных молекул, как хлорбензол, поляризуемость можно рассматривать в трех направлениях:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , совмещая плоскость  $xy$  с плоскостью бензольного кольца и направляя ось  $z$  перпендикулярно плоскости кольца (рис. 1-14). Поляризуемости в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$  равны  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  соответственно. У молекулы хлорбензола  $\alpha_1 = 15,93 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,  $\alpha_2 = 13,24 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,  $\alpha_3 = 7,85 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>.

Для молекул с анизотропной поляризуемостью удобно ввести эллипсоид поляризуемостей, как показано на рис. 1-15. Главные полуоси эллипсоида равны  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

В таких линейных молекулах, как  $O_2$ , две полуоси  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  равны друг другу. В случае хлорбензола или бромбензола все полуоси различны. Индуцированный момент сложных молекул зависит от направления поля. Если составляющие

Таблица 1-16

## Поляризуемости и радиусы различных атомов и ионов

| Атом или ион | $\alpha, \text{см}^3 \cdot 10^{24}$ | $r, \text{см} \cdot 10^8$ | $r^3 \cdot 10^{24}, \text{см}^3$ | $\alpha/r^3$ |
|--------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------|
|--------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------|

*Атомы инертных газов и ионы с полностью заполненной оболочкой, подобной оболочке инертных газов*

|                  |       |        |         |        |
|------------------|-------|--------|---------|--------|
| He               | 0,197 | 0,92   | 0,78    | 0,253  |
| Li <sup>+</sup>  | 0,079 | 0,78   | 0,475   | 0,166  |
| Be <sup>2+</sup> | 0,035 | 0,34   | 0,039   | 0,891  |
| B <sup>3+</sup>  | 0,020 | (0,26) | (0,018) | (1,14) |
| C <sup>4+</sup>  | 0,012 | 0,20   | 0,008   | 1,5    |
| O <sup>2-</sup>  | 2,76  | 1,32   | 2,30    | 1,20   |
| F <sup>-</sup>   | 0,985 | 1,33   | 2,36    | 0,417  |
| Ne               | 0,394 | 1,12   | 1,40    | 0,281  |
| Na <sup>+</sup>  | 0,197 | 0,98   | 0,94    | 0,210  |
| Mg <sup>2+</sup> | 0,114 | 0,78   | 0,475   | 0,240  |
| Al <sup>3+</sup> | 0,067 | 0,57   | 0,186   | 0,360  |
| Si <sup>4+</sup> | 0,039 | 0,39   | 0,059   | 0,657  |
| S <sup>2-</sup>  | 5,90  | 1,74   | 5,27    | 1,12   |
| Cl <sup>-</sup>  | 3,43  | 1,81   | 5,93    | 0,579  |
| Ar               | 1,65  | 1,54   | 3,65    | 0,453  |
| K <sup>+</sup>   | 0,879 | 1,33   | 2,30    | 0,382  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0,531 | 1,06   | 1,19    | 0,444  |
| Sc <sup>3+</sup> | 0,382 | 0,80   | 0,51    | 0,75   |
| Ti <sup>4+</sup> | 0,272 | 0,64   | 0,262   | 1,04   |
| Se <sup>2-</sup> | 6,42  | 1,91   | 6,96    | 0,922  |
| Br <sup>-</sup>  | 4,80  | 1,96   | 7,53    | 0,638  |
| Kr               | 2,51  | 1,7    | 4,83    | 0,52   |
| Rb <sup>+</sup>  | 1,81  | 1,49   | 3,31    | 0,547  |
| Sr <sup>2+</sup> | 1,42  | 1,27   | 2,05    | 0,692  |
| Y <sup>3+</sup>  | 1,02  | 1,06   | 1,19    | 0,857  |
| Zr <sup>4+</sup> | 0,80  | 0,87   | 0,66    | 1,21   |
| Te <sup>2-</sup> | 9,60  | 2,11   | 9,40    | 1,02   |
| J <sup>-</sup>   | 9,29  | 2,20   | 10,64   | 0,684  |
| Xe               | 4,10  | 1,9    | 6,9     | 0,595  |
| Cs <sup>+</sup>  | 2,48  | 1,65   | 4,49    | 0,552  |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,69  | 1,43   | 2,92    | 0,579  |
| La <sup>3+</sup> | 1,58  | 1,22   | 1,82    | 0,869  |
| Ce <sup>4+</sup> | 1,20  | 1,02   | 1,06    | 1,13   |

*Некоторые другие ионы*

|                  |       |      |       |       |
|------------------|-------|------|-------|-------|
| Cu <sup>+</sup>  | 1,81  | 1,0  | 1,0   | 1,81  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0,114 | 0,83 | 0,572 | 0,199 |

Продолжение

| Атом или ион     | $\alpha, \text{см}^3 \cdot 10^{24}$ | $r, \text{см} \cdot 10^8$ | $r^3 \cdot 10^{24}, \text{см}^3$ | $\alpha/r^3$ |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------|
| Ag <sup>+</sup>  | 1,85                                | 1,13                      | 1,44                             | 1,28         |
| Cd <sup>2+</sup> | 0,96                                | 1,03                      | 1,09                             | 0,88         |
| Hg <sup>2+</sup> | 1,99                                | 1,12                      | 1,41                             | 1,41         |
| Cu <sup>2+</sup> | 0,67                                | (0,82)                    | (0,552)                          | (1,21)       |
| Pb <sup>2+</sup> | 4,32                                | 1,32                      | 2,3                              | 1,89         |

Примечание. Данные, заключенные в скобки, получены экстраполяцией.

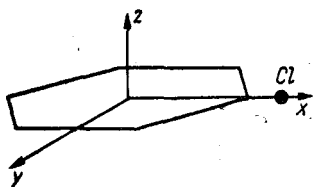


Рис. 1-14. Расположение координатных осей относительно плоскости бензольного кольца

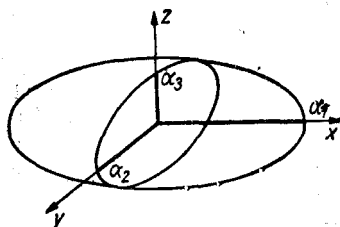


Рис. 1-15. Эллипсоид поляризуемостей

напряженности имеют значения  $E_x, E_y, E_z$ , молекула приобретает индуцированный момент  $\vec{m}$ , проекции которого на оси  $x, y, z$  равны

$$\left. \begin{aligned} m_x &= \alpha_1 E_x, \\ m_y &= \alpha_2 E_y, \\ m_z &= \alpha_3 E_z. \end{aligned} \right\} \quad (1-22)$$

Для сложной молекулы не выполняется векторное соотношение (1-10) между индуцированным моментом и напряженностью поля. Вектор индуцированного момента совпадает с направлением поля только в том случае, если поле направлено вдоль одной из главных осей эллипсоида поляризуемости. Если это не имеет места, то направления индуцированного момента и поля не совпадают, как видно из рис. 1-16, где изображены вектор электрического поля  $\vec{E}$ , лежащий в плоскости  $xy$  ( $E_z = 0$ ), вектор индуцированного момента  $\vec{m}$  и сечение эллипсоида поляризуемости плоскостью  $xy$ . Вектор индуцированного момента отклоняется от вектора электрического поля в сторону большей из полуосей эллипсоида.

Таблица 1-17

Анизотропные поляризуемости молекул, см<sup>3</sup>

| Молекула                      | $\alpha_1 \cdot 10^{24}$ | $\alpha_2 \cdot 10^{24}$ | $\alpha_3 \cdot 10^{24}$ | $\alpha \cdot 10^{24}$ |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| N <sub>2</sub>                | 2,38                     | 1,45                     | 1,45                     | 1,76                   |
| O <sub>2</sub>                | 2,35                     | 1,21                     | 1,21                     | 1,6                    |
| Cl <sub>2</sub>               | 6,6                      | 3,62                     | 3,62                     | 4,61                   |
| HCN                           | 3,92                     | 1,92                     | 1,92                     | 2,25                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 5,12                     | 2,43                     | 2,43                     | 3,33                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 5,6                      | 4,00                     | 4,00                     | 4,53                   |
| SO <sub>2</sub>               | 3,49                     | 5,49                     | 2,72                     | 3,57                   |
| NH <sub>3</sub>               | 2,42                     | 2,18                     | 2,18                     | 2,26                   |

Молекула газа может занимать произвольное положение и быстро изменять ориентацию по отношению к направлению электрического поля. Поэтому измеряемая на опыте поляризуемость  $\alpha$  равна средней величине поляризуемостей  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , т. е.

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \quad (1-23)$$

Эту поляризуемость именуют анизотропной.

Величины поляризуемостей некоторых молекул приведены в табл. 1-17.

Вещества, содержащие дипольные молекулы, называются дипольными или полярными диэлектриками; вещества, построенные из ионов — ионными диэлектриками. Диэлектрики, не содержащие полярных молекул, называются нейтральными, или неполярными диэлектриками. Например, полиэтилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> и политетрафторэтилен (фторопласт 4) (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> представляют собой нейтральные диэлектрики с высокими электрическими свойствами; полихлорвинил (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl)<sub>n</sub> является дипольным диэлектриком.

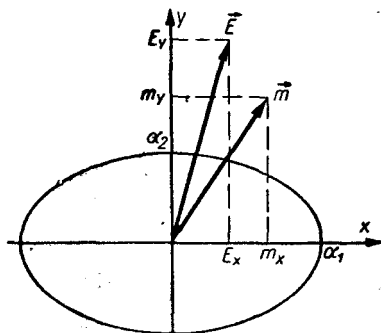


Рис. 1-16. Диаграмма напряженности поля и индуцированного момента для сложной молекулы

### 1-6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Силы химической связи, действующие в молекулах, быстро убывают с расстоянием и за пределами молекул практически равны нулю. Эти силы называются короткодействующими. Расстояния между молекулами в жидкостях или кристаллах больше,

чем расстояния между атомами в молекуле. Поэтому химические силы не влияют на взаимодействие различных молекул. Здесь сказываются силы межмолекулярного взаимодействия, которые медленнее убывают с расстоянием, чем силы химической связи.

Известны следующие виды межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное, дисперсионное и взаимодействие при наличии водородной связи.

### Ориентационное взаимодействие

Такое взаимодействие наблюдается только в дипольных диэлектриках. Дипольные молекулы ориентируются так, чтобы их энергия была возможно меньше, что приводит к притяжению

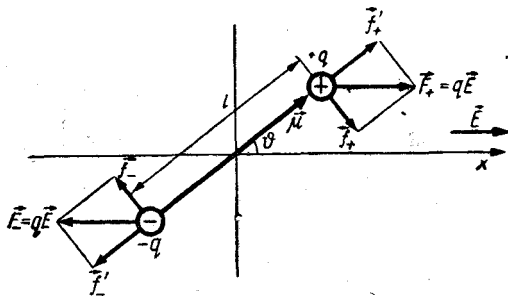


Рис. 1-17. Диполь в однородном поле

молекул. Представление о дипольно-ориентационном взаимодействии ввел Кеэзом. Силы притяжения молекул, возникающие вследствие взаимодействия диполей, называются дипольными ориентационными силами, или силами Кеэзома. Поскольку эти силы связаны с взаимодействием диполей, рассмотрим сначала дипольный момент, находящийся в однородном электрическом поле, а затем взаимодействие двух диполей.

Пусть дипольный момент  $\vec{\mu}$ , равный по величине  $\mu = ql$ , образован зарядами  $+q$  и  $-q$ , удаленными на расстояние  $l$  друг от друга. На эти заряды действует однородное поле  $E$ , направленное по оси  $x$  (рис. 1-17). Момент  $\vec{\mu}$  с осью  $x$  (и направлением поля) образует угол  $\theta$ . На заряды  $+q$  и  $-q$  действуют две равные по величине, но противоположно направленные силы:  $F_+$  и  $F_-$ . Считая диполь жестким, т. е. полагая, что расстояние между зарядами  $l$  не зависит от напряженности поля  $E$  и угла  $\theta$ , разложим силы  $F_+$  и  $F_-$  на две составляющие, одна из которых направлена вдоль линии, соединяющей заряды. Силы  $\vec{F}'_+$  и  $\vec{F}'_-$ ,

одна из которых действует в направлении дипольного момента, а другая в противоположном направлении, взаимно компенсируются. Силы  $\vec{f}_+$  и  $\vec{f}_-$  равны по величине и противоположно направлены, т. е.  $f_+ = f_- = f$ . Эти силы дают вращающий момент величинам  $M = fl$ . Таким образом, в однородном электрическом поле постоянный дипольный момент только поворачивается. Однородное поле не может привести к поступательному движению диполя ни в направлении поля, ни в каком-либо другом направлении. Как видно из рис. 1-17,

$$f = F \sin \vartheta, \quad (1-24)$$

и, следовательно,

$$M_{\text{вр}} = Fl \sin \vartheta. \quad (1-25)$$

Подставляя сюда величину  $F$ , найдем

$$M_{\text{вр}} = qEl \sin \vartheta = \mu E \sin \vartheta. \quad (1-26)$$

Выражение (1-26) удобно записывать в векторной форме:

$$\vec{M}_{\text{вр}} = [\vec{\mu} \times \vec{E}]. \quad (1-27)$$

Вращающий момент  $M_{\text{вр}}$  стремится ориентировать дипольный момент по полю. Если поле направлено вдоль диполя, векторное произведение (1-27), а значит, и вращающий момент равны нулю. При отклонении диполя от направления напряженности  $E$  последняя старается ориентировать его по полю.

При повороте диполя на угол  $-d\vartheta$  силы электрического поля совершают работу

$$dA = + M_{\text{вр}} (-d\vartheta), \quad (1-28)$$

при этом энергия диполя изменяется на

$$d\omega = -dA = M_{\text{вр}} d\vartheta. \quad (1-29)$$

Энергия диполя

$$\omega = \int d\omega = \int M_{\text{вр}} d\vartheta = \int \mu E \sin \vartheta d\vartheta = -\mu E \cos \vartheta + C. \quad (1-30)$$

Постоянную интегрирования  $C$  удобно выбрать равной нулю. Тогда энергия диполя, ориентированного по полю, минимальна и равна  $-\mu E$ , энергия диполя, ориентированного против поля, максимальна и равна  $+\mu E$ , энергия диполя, расположенного перпендикулярно полю, равна нулю. Таким образом, выбирая  $C$  равным нулю, за начало отсчета энергии принимаем энергию диполя, ориентированного перпендикулярно полю; при этом энергия диполя, составляющего с полем угол  $\vartheta$ , равна

$$\omega = -\mu E \cos \vartheta. \quad (1-31)$$



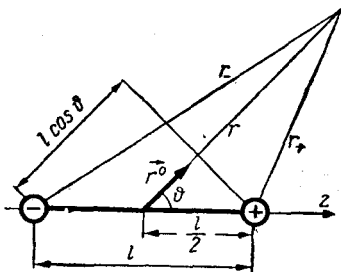
Выражение для энергии диполя можно записать в виде скалярного произведения векторов

$$\omega = -(\vec{\mu}, \vec{E}). \quad (1-32)$$

Это выражение определяет энергию постоянного диполя в электрическом поле.

Для молекулы с изотропной поляризуемостью энергия индуцированного дипольного момента  $m$  в поле  $E$  равна

$$\omega_{\text{и}} = -\frac{1}{2} mE. \quad (1-33)$$



Взаимодействие между дипольными молекулами обусловлено взаимным влиянием их собственных электрических полей. Выясним характер распределения этого поля.

Поле постоянного диполя. Напряженность поля точечного заряда  $q$  на расстоянии  $r$

Рис. 1-18. К расчету поля постоянного диполя

$$E = \frac{-q}{\epsilon r^2} \vec{r}_0, \quad (1-34)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся заряды, и  $\vec{r}_0$  — единичный вектор, проведенный от заряда в направлении точки, в которой определяется поле.

Потенциал поля точечного заряда  $e$  равен

$$\varphi = \frac{q}{\epsilon r}.$$

Потенциал поля, создаваемого дипольным моментом  $\vec{\mu}$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , равняется потенциалу поля точечных зарядов  $+e$  и  $-e$ , расположенных на расстоянии  $l$  (рис. 1-18),

$$\varphi = \frac{q}{\epsilon} \left( \frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right) = \frac{q}{\epsilon} \cdot \frac{r_- - r_+}{r_+ r_-}. \quad (1-35)$$

Обычно, рассматривая поведение полярных молекул в электрических полях и их действие друг на друга, дипольные моменты молекул считают точечными и полагают величину дипольного момента постоянной:  $\mu = \text{const}$ .

Примем, что  $l$  мало по сравнению с  $r$ , тогда

$$r_- r_+ = r^2, \quad r_- - r_+ = l \cos \theta,$$

и выражение (1-35) принимает вид

$$\varphi = \frac{el}{\epsilon r^2} \cos \vartheta = \frac{\mu \cos \vartheta}{\epsilon r^2} = \frac{(\vec{\mu}, \vec{r}^0)}{\epsilon r^2}, \quad (1-36)$$

где  $\vec{r}^0$  — единичный вектор, проведенный из центра диполя в направлении точки, в которой разыскивается потенциал.

Составляющие напряженности электрического поля в сферической системе координат равны

$$\left. \begin{aligned} E_r &= -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{2\mu \cos \vartheta}{\epsilon r^3}, \\ E_\vartheta &= -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = \frac{\mu \sin \vartheta}{\epsilon r^3}. \end{aligned} \right\} \quad (1-37)$$

Напряженность поля

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{E_r^2 + E_\vartheta^2} = \\ &= \frac{\mu}{\epsilon r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \vartheta}. \end{aligned} \quad (1-38)$$

Выражение для напряженности поля  $\vec{E}$  диполя, записанное в векторной форме, имеет вид

$$\vec{E} = \frac{-\vec{\mu} + 3(\vec{\mu}, \vec{r}^0)\vec{r}^0}{\epsilon r^3}. \quad (1-39)$$

Силовые и эквипотенциальные линии поля точечного диполя показаны на рис. 1-19. При равных расстояниях от диполя напряженность поля имеет наибольшую величину на оси диполя

$$E_{\text{макс}} = \frac{2\mu}{\epsilon r^3}. \quad (1-40)$$

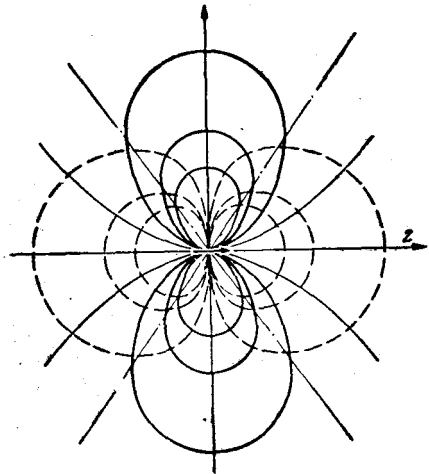


Рис. 1-19. Силовые и эквипотенциальные линии точечного диполя.  
— силовые линии; --- эквипотенциальные линии

Направление вектора напряженности на линии, проходящей вдоль оси диполя, совпадает с направлением дипольного момента.

*Энергии взаимодействия двух постоянных диполей.* Пусть имеются два диполя  $\vec{\mu}_1$  и  $\vec{\mu}_2$ , находящиеся на расстоянии  $r$  один от другого, как показано на рис. 1-20;  $\vec{r}^0$  — единичный вектор, проведенный из точки, где расположен первый диполь  $\mu_1$ , в направлении на второй диполь  $\mu_2$ .

Энергию взаимодействия диполей  $\mu_1$  и  $\mu_2$  можно найти, определив энергию второго диполя в поле первого или наоборот.

так как в обоих случаях получится один и тот же результат. Поле, создаваемое первым диполем в точке, где находится второй диполь, согласно (1-39) при  $\epsilon = 1$  равно

$$\vec{E}_1 = -\frac{\vec{\mu}_1 + 3(\vec{\mu}_1 \vec{r}^0) \vec{r}^0}{r^3}. \quad (1-41)$$

Энергия диполя  $\vec{\mu}_2$  в поле  $\vec{E}_1$

$$\omega_2 = -(\vec{\mu}_2, \vec{E}_1) = \frac{(\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2) - 3(\vec{\mu}_1 \vec{r}^0)(\vec{\mu}_2 \vec{r}^0)}{r^3}. \quad (1-42)$$

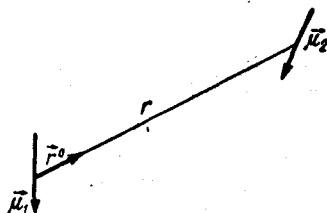


Рис. 1-20. К расчету взаимодействия двух постоянных диполей

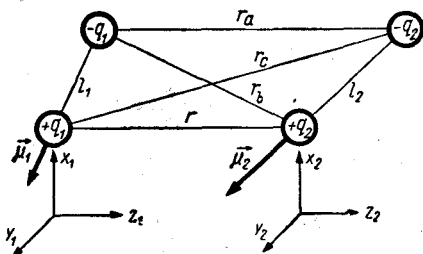


Рис. 1-21. Точечные заряды двух постоянных диполей, взаимодействующих между собой

Энергия  $\omega_2$  равна  $\omega_1$  — энергии диполя  $\vec{\mu}_1$  в поле диполя  $\vec{\mu}_2$  и представляет собой энергию взаимодействия двух диполей  $\omega$ .

Энергию взаимодействия двух диполей можно определить не только из выражения (1-42); ее можно получить также, рассматривая взаимодействие диполей как взаимодействие четырех точечных зарядов (рис. 1-21). Убедиться в этом представляем читателю.

Дипольные молекулы жидкости или газа стараются занимать такие положения, чтобы их энергия в полях других диполей была минимальной, что обуславливает притяжение полярных молекул. Наиболее велика энергия дипольно-ориентационного взаимодействия в жидкостях, имеющих молекулы малых размеров с большими дипольными моментами. Например, для воды энергия дипольно-ориентационного взаимодействия имеет заметную величину. В случае крупных молекул с небольшими моментами энергия дипольно-ориентационного взаимодействия мала по сравнению с другими видами энергий межмолекулярных взаимодействий.

Полагая, что энергия дипольно-ориентационного взаимодействия значительно меньше энергии теплового движения мо-

лекул  $kT$ , и рассматривая возможные положения двух диполей, Кеззом вычислил среднюю энергию  $\omega_{\text{ср}}$  ориентационного взаимодействия дипольных молекул с моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга:

$$\omega_{\text{ср}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}. \quad (1-43)$$

Средняя энергия  $\omega_{\text{ср}}$  убывает с температурой, так как тепловое движение нарушает упорядоченное расположение диполей. Как видно из (1-43), энергия дипольно-ориентационного взаимодействия быстро возрастает с увеличением расстояния между молекулами, что связано с притяжением молекул. Дипольно-ориентационные силы быстро убывают с расстоянием, однако они убывают медленнее, чем силы химической связи.

*Энергия индуцированного диполя в электрическом поле.* Пусть атом или молекула с изотропной поляризуемостью  $\alpha$  находится в электрическом поле  $\vec{E}$ .

Центр распределенного отрицательного заряда  $-q$  смещается против поля относительно положительного заряда  $+q$  на расстояние  $x$ , в результате образуется индуцированный дипольный момент  $\vec{m} = qx$ , направленный по полю (рис. 1-22).

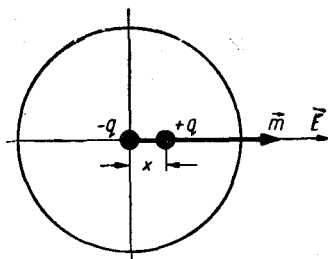


Рис. 1-22. К расчету энергии индуцированного диполя в электрическом поле

Величина момента  $\vec{m}$  пропорциональна напряженности поля:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}, \quad (1-44)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы.

Можно представить, что на заряды действует квазиупругая сила  $f = -kx$ , где  $k$  — постоянная. Сила  $f$  стремится совместить заряды  $+q$  и  $-q$ . Со стороны поля на заряды действует сила

$$f_E = kx = qE,$$

равная по величине  $f$  и растягивающая заряды друг от друга.

Приравнявая правые части выражений для индуцированного момента  $qx = \alpha E$ , находим, что удаление  $x$  центров положительного и отрицательного зарядов пропорционально напряженности поля:

$$x = \frac{\alpha E}{q}.$$

Увеличение напряженности поля на  $dE$  приводит к увеличению расстояния между центрами зарядов на

$$dx = \frac{\alpha}{q} dE.$$

При этом сила  $f_E$ , действующая на заряды, совершает работу

$$dA = kx dx = \alpha E dE,$$

и энергия молекулы в поле уменьшается на величину

$$d\omega_n = -dA = -\alpha E dE. \quad (1-45)$$

Интегрируя (1-45) по напряженности в пределах от нуля до  $E$ , получаем энергию индуцированного диполя

$$\omega_n = -\int_0^E \alpha E dE = -\frac{1}{2} \alpha E^2. \quad (1-46)$$

Ввести молекулу с поляризуемостью  $\alpha$  в область поля с напряженностью  $E$  можно двумя путями.

1. В точке, где находится молекула, увеличивать напряженность поля от нуля до  $E$ , при этом полем затрачивается работа  $\frac{1}{2} \alpha E^2$ . Поскольку сила, действующая со стороны поля на электрические заряды, в точности равна упругой силе между ними, то «упругая» энергия молекулы увеличивается на  $\frac{1}{2} \alpha E^2$ . При уменьшении поля упругие силы совершают работу  $\frac{1}{2} \alpha E^2$ , в результате чего возвращается энергия, затраченная ранее полем на образование индуцированного диполя.

2. Создать неоднородное поле с напряженностью, достигающей в некоторой области величины  $E$ , а в точке, где находится молекула, равной нулю. Затем следует переместить молекулу в область с напряженностью  $E$ , при этом молекула будет проходить через точки с увеличивающейся напряженностью поля. Следовательно, напряженность поля, действующего на молекулу, будет постоянно увеличиваться, энергия индуцированного диполя в поле опять будет определяться выражением (1-46).

Образование упругого (индуцированного) диполя связано со смещением электронных оболочек. Индуцированный диполь принимает соответствующие полю значения момента и энергии в течение времени порядка  $10^{-15}$  сек. Таким образом, во всех полях, применяющихся в электротехнике и радиотехнике, индуцированный момент определяется выражением (1-44), а его энергия равенством (1-46).

Если молекула имеет анизотропную поляризуемость, определяемую эллипсоидом поляризуемости со значениями поляризуемостей вдоль осей эллипсоида  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  и  $\alpha_z$ , то вектор напряженности электрического поля нужно спроектировать на направления осей эллипсоида (рис. 1-23). Энергия  $\omega_n$  упругой дипольной молекулы  $x$  (индуцированного диполя) в поле  $E$  определяется через проекции напряженности поля на оси эллипсоида  $E_x$ ,  $E_y$  и  $E_z$ :

$$\omega_n = -\frac{1}{2} (\alpha_x E_x^2 + \alpha_y E_y^2 + \alpha_z E_z^2). \quad (1-47)$$

Поскольку молекула относительно поля может занимать произвольные положения, то, полагая все ориентации молекул равновероятными, т. е. считая, что ориентация молекул не зависит от поля, получим

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{3} E^2, \quad (1-48)$$

отсюда и из выражения (1-47)

$$\begin{aligned} \omega_n &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \times \\ &\times E^2 = -\frac{1}{2} \alpha E^2, \quad (1-49) \end{aligned}$$

где  $\alpha$  — средняя поляризуемость молекулы.

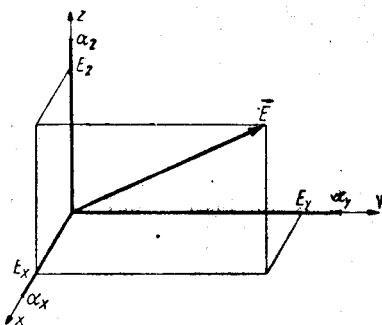


Рис. 1-23. Проекции вектора  $\vec{E}$  на направления осей эллипсоида поляризуемости

### Индукционное взаимодействие

Дипольная молекула создает электрическое поле, под воздействием которого в окружающих молекулах образуются индуцированные дипольные моменты. Под влиянием взаимодействия постоянного и индуцированного диполей они взаимно притягиваются, что, по предположению Дебая, является одним из видов межмолекулярного взаимодействия.

Пусть имеются молекулы с постоянным дипольным моментом  $\vec{m}$  и молекулы с поляризуемостью  $\alpha$ . Дипольная молекула, создавая поле  $E$ , определяемое выражением (1-38), приводит к образованию индуцированного момента  $\vec{m} = \alpha \vec{E}$ , направление которого совпадает с направлением силовых линий электрического поля постоянного диполя. Используя выражения (1-38) и (1-49), получим энергию взаимодействия постоянного дипольного

момента и индуцированного момента диполей, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга,

$$\omega = -\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\mu^2 + 3(\vec{\mu}, \vec{r}^0)^2}{r^6}, \quad (1-50)$$

где  $\vec{r}^0$  — единичный вектор, проведенный из точки, где находится постоянный диполь, в направлении к индуцированному моменту.

Производя усреднение  $\omega$  по всем возможным ориентациям дипольной молекулы, Дебай нашел среднюю энергию взаимодействия дипольной и нейтральной молекул

$$\omega_{\text{ср}} = -\frac{\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (1-51)$$

Если имеются две молекулы с поляризуемостями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и две молекулы с постоянными дипольными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , то средняя величина дополнительной индукционной энергии, связанной с появлением индуцированных моментов и их взаимодействием с постоянными диполями, равна

$$\omega_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2}{r^6}. \quad (1-52)$$

Энергия возрастает с увеличением расстояния между молекулами, таким образом молекулы притягиваются друг к другу. Силы притяжения, связанные с взаимодействием индуцированного и постоянного диполей, называются индукционными силами, или силами Дебая. Индукционные силы не зависят от температуры; они играют заметную роль, если одна из молекул имеет большой дипольный момент, а другая — большую поляризуемость.

### Дисперсионное взаимодействие

Силы Дебая и Кеэзома связаны с существованием дипольных молекул. В неполярных диэлектриках межмолекулярное взаимодействие имеет другое происхождение и обусловлено силами Ван дер Ваальса. Объяснение происхождения сил Ван дер Ваальса в случае неполярных диэлектриков предложил Лондон. Силы межмолекулярного притяжения, действующие в неполярных диэлектриках, носят название дисперсионных, или лондоновских сил. Дисперсионные силы действуют и в полярных диэлектриках и обуславливают в ряде случаев основную часть энергии межмолекулярного взаимодействия. Например, теплота испарения  $\text{HCl}$ , молекулы которой имеют дипольный момент 1,03 дебая, составляет  $4850 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а теплота сублимации  $\text{Xe}$ , молекула которого не обладает дипольным моментом, равна  $3850 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , т. е. в обоих случаях энергия взаимодействия примерно одинакова. Только в сильно полярных диэлектриках

энергия ориентационного взаимодействия  $\omega_{ор}$  и энергия индукционного взаимодействия  $\omega_{инд}$  составляет заметную часть полной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Величины энергий  $\omega_{ор}$ ,  $\omega_{инд}$  и  $\omega_{дисп}$  зависят от структуры молекул. Энергии межмолекулярного взаимодействия для некоторых молекул приведены в табл. 1-18.

Таблица 1-18

**Энергии межмолекулярного взаимодействия различных типов, поляризуемости, дипольные моменты и энергии ионизации молекул**

| Вещество         | Поляризуемость, $\alpha$ , $см^3 \cdot 10^9$ | Дипольный момент $\mu$ , дебай | Энергия ионизации, эв | Энергия ориентационного взаимодействия | Энергия индукционного взаимодействия | Энергия дисперсионного взаимодействия |
|------------------|--|--------------------------------|-----------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| H                | 0,667  | 0                              | 13,6                  | 0                                      | 0                                    | 3,8                                   |
| He               | 0,205  | 0                              | 24,5                  | 0                                      | 0                                    | 0,93                                  |
| Ne               | 0,39   | 0                              | 25,7                  | 0                                      | 0                                    | 5,0                                   |
| Ar               | 1,63   | 0                              | 17,5                  | 0                                      | 0                                    | 43,5                                  |
| Kr               | 2,46   | 0                              | 14,7                  | 0                                      | 0                                    | 80,6                                  |
| Xe               | 4,0  | 0                              | 12,2                  | 0                                      | 0                                    | 170,5                                 |
| H <sub>2</sub>   | 0,81   | 0                              | 14,5                  | 0                                      | 0                                    | 7,1                                   |
| N <sub>2</sub>   | 1,74   | 0                              | 15,8                  | 0                                      | 0                                    | 35,7                                  |
| O <sub>2</sub>   | 1,57   | 0                              | 13,6                  | 0                                      | 0                                    | 24,9                                  |
| Cl <sub>2</sub>  | 4,60   | 0                              | 12,7                  | 0                                      | 0                                    | 200,6                                 |
| CO               | 1,99   | 0,1                            | 14,3                  | 0,002                                  | 0,036                                | 42,2                                  |
| HCl              | 2,63   | 1,03                           | 13,4                  | 11,6                                   | 3,38                                 | 69,5                                  |
| HBr              | 3,58   | 0,78                           | 12,1                  | 3,88                                   | 2,53                                 | 115,6                                 |
| HJ               | 5,4  | 0,38                           | 10,5                  | 0,22                                   | 1,05                                 | 231,0                                 |
| NH <sub>3</sub>  | 2,24   | 1,5                            | 11,7                  | 52,5                                   | 6,25                                 | 43,7                                  |
| H <sub>2</sub> O | 1,48   | 1,87                           | 18,0                  | 119,0                                  | 6,25                                 | 29,4                                  |

Для выяснения природы сил Ван дер Ваальса рассмотрим два удаленных друг от друга атома водорода. Электрон движется вокруг ядра атома водорода. Сферически симметричная волновая функция, описывающая поведение электрона в основном состоянии, позволяет вычислить вероятность нахождения электрона в какой-либо точке около ядра, однако не определяет, где именно в данный момент времени находится электрон. В квантовой механике электрон рассматривается как точечный заряд, так что в любой момент времени электрон и ядро образуют диполь. Если расстояние между атомами водорода велико по сравнению с их размерами, то их взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие точечных диполей. Диполь первого атома поляризует второй атом, диполь второго атома поляризует первый атом. Вследствие взаимодействия мгновенных и индуцированных диполей возникает притяжение между атомами. Это притяжение лежит в основе сил Ван дер Ваальса. Поскольку атомы находятся далеко друг от друга, движение электронов



определяется в основном притяжением к «своим» ближайшим ядрам. Силы со стороны удаленных электрона и ядра другого атома влияют сравнительно слабо на движение электрона.

Таким образом, задача о взаимодействии двух атомов водорода должна решаться так. В самом грубом приближении можно атомы считать изолированными и найти энергию их электронов. Затем учесть влияние второго атома, вносящего небольшое изменение в движение электрона в первом атоме. Конечно, как второй атом влияет на движение электрона в первом атоме, так и первый атом влияет на движение электрона во втором атоме.

Волновые функции, описывающие поведение электронов в обоих взаимодействующих атомах, незначительно изменяются относительно волновых функций, описывающих поведение электронов в свободном атоме водорода. В связи с этим незначительно изменяется энергия электронов в обоих атомах по сравнению с энергией электронов в свободных атомах водорода. Эта энергия

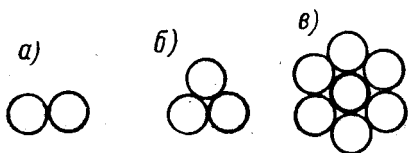


Рис. 1-24. К определению энергии взаимодействия двух (а), трех (б) и семи (в) молекул

взаимодействия разведенных атомов водорода мала по сравнению с энергией ионизации атома или энергией химической связи близко расположенных атомов водорода в молекуле водорода, но сама по себе она достаточно велика и обуславливает связь молекул водорода в жидком или твердом водороде. Энергия межмолекулярного взаимодействия появляется вследствие того, что хотя атомы влияют друг на друга довольно слабо, так что волновые функции остаются примерно сферически симметричными, однако электроны движутся согласованно в обоих атомах, и мгновенные диполи притягиваются. Между сложными атомами, например атомами инертных газов, или сложными молекулами тоже возникают силы притяжения, имеющие ту же природу, что и силы притяжения атомов водорода. Энергия дисперсионного взаимодействия двух молекул не влияет на их энергию взаимодействия с другими молекулами. Например, если энергию взаимодействия пары молекул, изображенной на рис. 1-24, а, принять за единицу, то энергия взаимодействия трех молекул, показанных на рис. 1-24, б, будет равна 3, а энергия взаимодействия семи молекул (рис. 1-24, в) примерно равна 12.

### Взаимодействие при наличии водородной связи

Важным видом межмолекулярной связи является водородная связь; она имеет ионный характер. Электрон от атома водорода переходит к одному из двух атомов молекулы, а протон образует

водородную связь. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем два атома. Поэтому водородная связь возможна только между двумя атомами. Такая связь осуществляется между атомами водорода Н и атомами N, O, F, S, Cl в веществах, молекулы которых содержат эти атомы. Например, водородная связь имеется между молекулами  $H_2O$ , HF,  $NH_3$ . Молекулы ориентируются так, что положительный протон притягивается и располагается ближе к электроотрицательным атомам соседних молекул.

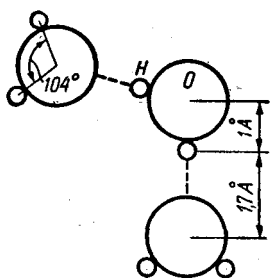


Рис. 1-25. Водородные связи между молекулами воды

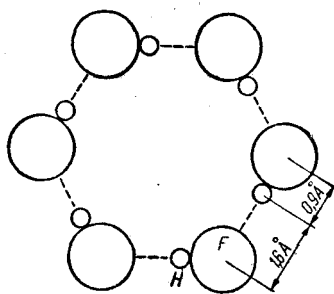


Рис. 1-26. Водородные связи между молекулами HF

Взаимное расположение молекул  $H_2O$  показано на рис. 1-25. Расстояние между атомом водорода и атомами соседних молекул, с которыми он связан, т. е. длина водородной связи, превышает внутримолекулярные расстояния. Например, расстояние между атомами Н и F в молекуле HF составляет  $0,9 \text{ \AA}$ , а длина водородной связи между Н и F равна  $1,6 \text{ \AA}$ , расстояние между Н и О в молекуле воды  $1 \text{ \AA}$ , а длина водородной связи между Н и О составляет  $1,7 \text{ \AA}$ . На рисунках водородные связи обычно обозначаются пунктирными линиями.

Энергии водородных связей и расстояния между атомами, соединенными водородной связью (например, между двумя атомами О соседних молекул воды) приведены в табл. 1-19.

Наличие водородной связи влияет на многие свойства. Водородная связь способствует объединению молекул. В частности, молекулы HF объединяются в кольца, состоящие из шести молекул, как показано на рис. 1-26.

Вещества с водородной связью характеризуются более высокими температурами плавления, температурами кипения и

теплотами испарения, чем их изомеры (молекулы которых имеют одинаковые химические формулы) без водородной связи, что, в частности, видно из табл. 1-20, где сопоставлены свойства этилового спирта и диметилового эфира.

Таблица 1-19

Энергии водородных связей и расстояния между атомами, соединенными водородной связью

| Вещество                         | Водородная связь | Энергия связи, ккал/моль | Расстояние между атомами, соединенными водородной связью, Å |
|----------------------------------|------------------|--------------------------|---|
| Лед                              | O—H...O          | 4,5                      | 2,76  |
| HCOOH                            | O—H...O          | 7,05                     | 2,73  |
| H <sub>3</sub> CCOOH             | O—H...O          | 8,2                      | 2,7   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | O—H...O          | 6,2                      | 2,7   |
| HCN                              | C—H...N          | 3—5                      | —   |
| NH <sub>3</sub>                  | N—H...N          | 1,3                      | 3,38  |
| NH <sub>4</sub> F                | N—H...F          | 5                        | 2,63  |
| (HF) <sub>n</sub>                | F—H...F          | 6,7                      | 2,26  |
| H <sub>3</sub> CCOOD             | O—D...O          | 8                        | 2,76  |

Таблица 1-20

Свойства этилового спирта и диметилафира

| Вещество                          | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C | Теплота испарения, ккал/моль |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | —112                      | 78                      | 10,19                        |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | —138                      | —24                     | 4,45                         |

Влияние водородной связи сказывается на электрических свойствах вещества. Объединение водородными связями молекул в комплексы с большими дипольными моментами приводит к увеличению диэлектрической проницаемости.

### 1-7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОНОВ

Наиболее правильно частицы вещества — атомы, ионы или молекулы — расположены в монокристаллах. Поэтому энергетические спектры электронов идеальных кристаллов имеют наиболее простой вид. Ограничимся рассмотрением таких спектров.

В атоме электрон может иметь только известные значения энергии. Ввиду этого энергетический спектр электрона атома является линейчатым. Энергия электрона в атоме соответствует

определенным значениям, или, как говорят, энергетическим уровням, разделенным друг с другом значениями энергии, которую электрон иметь не может. Энергетический спектр двух разведенных атомов лития показан на рис. 1-27. При объединении двух атомов лития в молекуле каждый уровень расщепляется на два уровня, как показано на рис. 1-27, а и б. Величина расщепления уровня зависит от того, насколько перекрываются волновые функции атомов. Существенно перекрываются только волновые функции валентных электронов, поэтому уровни валентных электронов значительно расщепляются. Волновые функции внутренних полностью заполненных оболочек перекрываются слабо, поэтому уровни, соответствующие полностью заполненным оболочкам, расщепляются очень мало.

Происходит также расщепление уровней возбужденных состояний, которые обычно свободны. При возбуждении электрона он переходит на один из расщепленных возбужденных уровней, а не на возбужденный уровень изолированного атома. Величина расщепления зависит от расстояния между атомами, поскольку от расстояния между атомами зависит перекрытие волновых функций. Если кристалл содержит  $N$  атомов, каждый уровень атома расщепляется на  $N$  уровней. Расстояние между самым нижним из расщепленных уровней и самым верхним уровнем, соответствующим одному и тому же уровню атома, зависит только от степени перекрытия волновых функций соседних атомов и не зависит от числа атомов в кристалле. Число же уровней, как уже говорилось, равно  $N$ . Если кристалл содержит много атомов, то расщепленные уровни, образованные из одного и того же атомного уровня, расположены друг к другу ближе, чем в том случае, когда в кристалле меньше атомов. Поскольку кристаллы содержат очень много атомов, порядка  $10^{20}$ , и, следовательно, из одного атомного уровня образуется столько же уровней, то уровни располагаются очень близко друг к другу в энергетическом отношении. Значения энергии отдельных уровней отличаются на величину порядка  $10^{-20}$  эв.

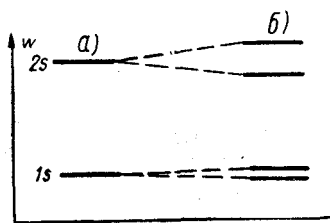


Рис. 1-27. Энергетические спектры атома лития: а — на бесконечности; б — в молекуле.

### Энергетические спектры кристаллов без примесей

Совокупность весьма близко расположенных уровней образует в энергетическом спектре электронов кристалла полосу энергий, или, как принято говорить, зону разрешенных значений

энергии, или разрешенную зону. Полосы, соответствующие разным атомным уровням, могут быть отделены друг от друга промежутком значений энергии, которые электрон в идеальном кристалле иметь не может (рис. 1-28, а). Этот промежуток называется запрещенной зоной. Известны случаи, когда две разрешенные зоны для разных энергетических уровней атома соприкасаются (рис. 1-28, б) или перекрываются (рис. 1-28, в). Все три случая показаны на рис. 1-28. В одном и том же кристалле

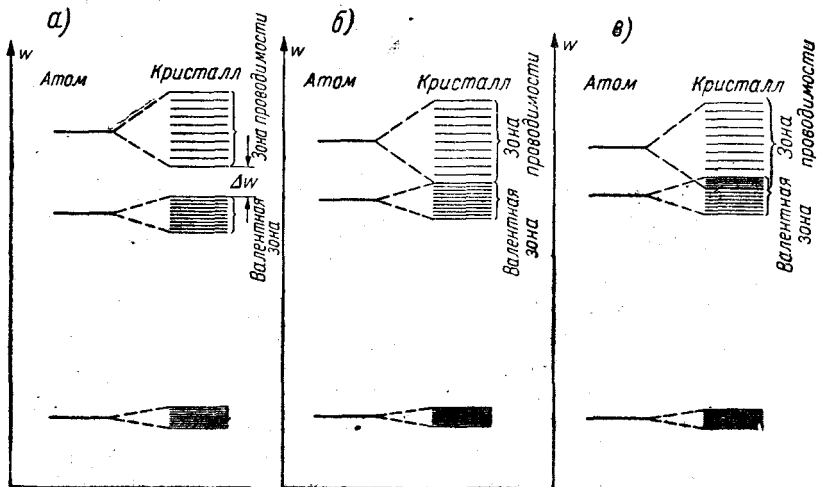


Рис. 1-28. Возможные случаи взаимного расположения валентной зоны и зоны проводимости

зоны, соответствующие уровням энергии внутренних оболочек атома, могут не перекрываться, а зоны, отвечающие энергии внешних оболочек атомов или возбужденных состояний, могут перекрываться.

Если зона образовалась из уровня, занятого только одним электроном, например из 2s-уровня лития (считается, что на уровне могут находиться два электрона с противоположной ориентацией спина, т. е. одно место на уровне занято, а другое свободно), то при объединении атомов в кристалле из такого уровня образуется зона, в которой половина мест занята, а половина свободна. При помещении кристалла в электрическое поле электрон, перемещаясь под действием поля, приобретает энергию. Это происходит в том случае, если электрон с одного энергетического уровня может перейти на соседний, близко расположенный уровень, на котором есть свободное место. Таким образом, если часть уровней в зоне занята, а часть свободна, электроны,

двигаясь под действием электрического поля, переносят ток, и кристаллы с такими зонами являются проводниками. Частично заполнены зоны у щелочных металлов.

При объединении атомов щелочноземельных металлов в кристалл появляется зона, которая частично перекрывается вышележащей зоной, образованной из незанятых  $p$ -уровней. В этом случае электроны под действием электрического поля могут переходить из зоны в зону и переносить электрический ток. Таким образом, элементы второй группы: бериллий, кальций, магний — являются металлами. Если зона полностью занята и не перекрывается свободной зоной, то под действием электрического поля электроны движутся, не перенося тока. Движение электронов при этом подобно движению жидкости в полностью заполненном замкнутом сосуде, где часть жидкости движется в одном направлении, а другая — в противоположном, так что ее средняя скорость относительно сосуда равна нулю.

Электроны полностью заполненной (валентной) зоны перемещаются по кристаллу, не образуя электрического тока. Электроны, занимающие нижние уровни в зоне, силами электрического поля ускоряются в направлении, противоположном полю, т. е. ведут себя как свободные электроны. Электроны, занимающие уровни в верхней части зоны, ускоряются в направлении поля. Все электроны в зоне под действием поля совершают движение, обмениваясь местами, но не перенося тока, и распределение электронов по уровням не изменяется. Таким образом, вещества, в которых есть только полностью заполненные зоны и отделенные от них запрещенной зоной свободные зоны, не относятся к металлам. В зависимости от ширины запрещенной зоны эти вещества могут быть либо полупроводниками, либо диэлектриками. Если ширина запрещенной зоны менее  $3 \text{ эв}$ , вещество относят к полупроводникам, если больше  $3 \text{ эв}$ , — к диэлектрикам. Следует отметить, что резкой грани между металлами, полупроводниками и диэлектриками нет. В частности, если ширина запрещенной зоны близка к нулю, трудно сказать, чем является вещество — металлом или полупроводником. Точно также трудно провести резкую границу между полупроводниками и диэлектриками. Формально по величине проводимости при комнатной температуре все кристаллы можно разделить на 3 класса:

металлы с величиной удельной объемной проводимости  $\gamma = 10^6 + 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

полупроводники с  $\gamma = 10^3 + 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

диэлектрики с  $\gamma < 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

В полупроводниках и диэлектриках невозможен непосредственный переход электронов из полностью заполненной зоны в свободную зону, так как поле сообщает энергию, малую по

сравнению с шириной запрещенной зоны. Переход из заполненной зоны в свободную может произойти при более сильных энергетических воздействиях, например при нагревании кристаллов, при освещении их, при облучении их рентгеновскими лучами. Число электронов, перешедших при нагревании кристалла из заполненной зоны в свободную, сильно зависит от ширины запрещенной зоны  $\Delta w$ . Эта зависимость концентрации перешедших электронов может быть представлена формулой

$$n = AT \frac{3}{2} e^{-\frac{\Delta w}{2kT}}. \quad (1-53)$$

Каждый электрон, перешедший из полностью заполненной зоны в свободную, оставляет в заполненной зоне одно свободное место, или, как принято говорить, дырку. Число дырок  $p$ , очевидно, равно числу электронов  $n$ , перешедших из заполненной зоны в свободную.

Электроны, находящиеся в свободной зоне, под действием электрического поля могут перемещаться на другие свободные уровни в этой зоне и являться носителями зарядов. Проводимость, создаваемая электронами в свободной зоне,

$$\gamma_n = q_e \mu_n n, \quad (1-54)$$

где  $q_e$  — заряд электрона,  $\mu_n$  — подвижность электрона и  $n$  — концентрация электронов.

Дырки в заполненной зоне под действием электрического поля движутся как положительные заряды, т. е. в направлении электрического поля. Все электроны в заполненной зоне, имеющей дырки, переносят такой же ток, какой бы перенесли положительные заряды, число которых равно числу дырок в заполненной зоне. Проводимость, создаваемая дырками,

$$\gamma_p = q_e \mu_p p, \quad (1-55)$$

где  $\mu_p$  — подвижность дырок и  $p$  — концентрация дырок в заполненной зоне.

Заполненная зона в валентных кристаллах типа алмаза, кремния, германия образуется из уровней валентных электронов и называется валентной зоной, а вышележащая над ней свободная зона, куда переходят электроны, носит название зоны проводимости. В проводимости участвуют одновременно электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, результирующая электропроводность

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p = q_e (\mu_n n + \mu_p p). \quad (1-56)$$

### Энергетические спектры кристаллов с примесями

В кристаллах без примесей электроны попадают в зону проводимости только из валентной зоны и число дырок и электронов одинаково и равно  $n_i$  (где  $i$  от слова intrinsic — собственный). Такая проводимость называется собственной.

В случае собственной проводимости

$$\gamma_i = q_3 n_i (\mu_n + \mu_p). \quad (1-57)$$

Собственная проводимость обычно характерна для очень чистых кристаллов при комнатной и пониженной температурах,

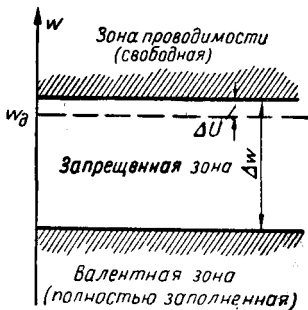


Рис. 1-29. Диаграмма энергетических уровней полупроводника с донорными примесями

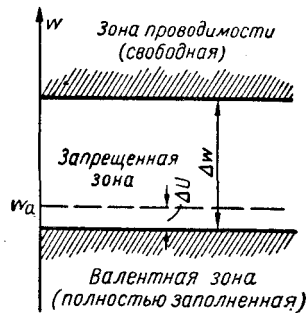


Рис. 1-30. Диаграмма энергетических уровней полупроводника с акцепторными примесями

а для кристаллов с примесями — при повышенных температурах. Если кристалл недостаточно чист, т. е. содержит нарушения решетки и примеси, может наблюдаться примесная электропроводность. Наиболее важны два сорта примесей: донорная и акцепторная. Донорные примеси отдают электроны в зону проводимости с меньшей затратой энергии, чем требуется для перехода электрона из полностью заполненной зоны в зону проводимости. Донорным центрам соответствуют локальные уровни в запрещенной зоне — рис. 1-29, где  $\Delta U$  — энергия активации доноров, т. е. энергия, необходимая для перевода электрона с донорного уровня в зону проводимости. Чем меньше  $\Delta U$ , т. е. чем ближе донорный уровень лежит к зоне проводимости, тем меньшая энергия возбуждения требуется для перевода электрона в зону проводимости. Поэтому если имеются близкий к зоне проводимости донорный уровень и удаленные, т. е. глубоко лежащие уровни, то более вероятно, что близкие к зоне проводимости уровни будут ионизированы и отдадут в зону проводимости электроны, а глубоко лежащие уровни останутся неионизированными. Их



электроны не принимают участия в электропроводности. Поэтому наиболее важны те донорные уровни, которые лежат близко к зоне проводимости. Соответственно наиболее важны те донорные примеси, которые создают такие уровни. В кристалле германия наиболее важными донорными примесями являются элементы пятой группы: фосфор, мышьяк, сурьма. Элементы третьей группы: алюминий, галлий, индий — используются в качестве акцепторных примесей; они захватывают электроны из валентной зоны, создавая в ней дырки.

Акцепторные примеси дают в запрещенной зоне локальные уровни, на которые переходят электроны из валентной зоны. Наиболее важны акцепторные уровни, близко лежащие к валентной зоне, так как переходы электрона из заполненной зоны на эти уровни требуют меньше энергии (рис. 1-30).

В полупроводниках, содержащих только акцепторы, при очень низкой температуре концентрация дырок

$$p = CT^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\Delta U}{2kT}}, \quad (1-58)$$

где  $C$  — постоянная;  $T$  — температура.

По мере повышения температуры все большее и большее количество электронов переходит на акцепторные уровни, и в конце концов при достаточно высокой температуре уровни все оказываются занятыми. Тогда концентрация дырок равна концентрации акцепторов, т. е.  $p = N_a$ , где  $N_a$  — концентрация акцепторов. В полупроводнике, содержащем только доноры, концентрация электронов при низкой температуре определяется по формуле

$$n = VT^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\Delta U}{2kT}}, \quad (1-59)$$

где  $V$  — постоянная.

При достаточно высокой температуре все электроны уходят с донорных уровней в зону проводимости, и число электронов в зоне проводимости, очевидно, равно числу доноров:

$$n = N_d. \quad (1-60)$$

Проводимость, создаваемая электронами, называется проводимостью  $n$ -типа ( $n$  — первая буква английского слова negative — отрицательный); проводимость, создаваемая дырками, именуется проводимостью  $p$ -типа ( $p$  — первая буква английского слова positive — положительный).

В каждом полупроводнике есть одновременно и дырки и электроны, но в области сравнительно низких температур, когда основную роль играет примесная проводимость, концентрации электронов и дырок могут отличаться более, чем в  $10^{10}$  раз. Подавляющую часть носителей в  $n$ -полупроводнике состав-

ляют электроны, т. е. ими определяется основной ток, они называются основными носителями. Если же в полупроводнике большую часть тока переносят дырки, как это имеет место в полупроводнике  $p$ -типа, дырки называются основными носителями. В общем основными носителями называют те носители заряда, которыми определяется большая часть тока. Носители другого знака называются неосновными носителями, т. е. неосновными носителями в полупроводнике  $n$ -типа являются дырки, а в полупроводнике  $p$ -типа — электроны. В условиях теплового равновесия существуют определенные концентрации как дырок, так и электронов, называемых равновесными носителями.

Носители, созданные светом, радиоактивным излучением или в сильном поле, получили название неравновесных носителей. Концентрация их убывает при снятии возбуждения, например при прекращении освещения. На рис. 1-31 показано, как концентрация равновесных носителей

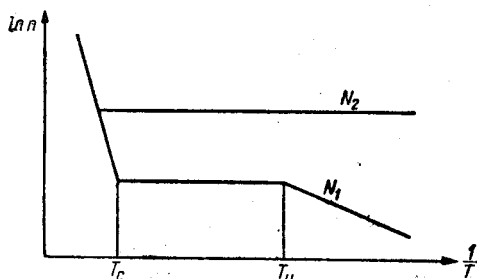


Рис. 1-31. Зависимость концентрации равновесных носителей от температуры ( $N_2 > N_1$ )

зависит от температуры в широком интервале температур в случае двух полупроводников  $n$ -типа, один из которых имеет малую концентрацию доноров  $N_1$ , а второй — большую концентрацию доноров  $N_2$ . Ввиду резкой зависимости концентрации электронов от температуры удобно пользоваться полулогарифмическим масштабом, представленным на рисунке, т. е. изображать зависимость логарифма концентрации от обратной температуры.

При очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, в полупроводнике с малой концентрацией доноров  $N_1$  электронов в зоне проводимости практически нет: все они находятся на донорных уровнях. По мере повышения температуры электроны переходят с донорных уровней в зону проводимости, где их концентрация экспоненциально возрастает, что на графике изображается прямой линией в области низких температур. При температуре  $T_n$  все донорные уровни опустошаются, или истощаются. После этого имеется область истощения донорных уровней от  $T_n$  до  $T_c$ , где концентрация электронов в зоне проводимости не меняется.

При достаточно высокой температуре  $T_c$  начинает превалировать собственная проводимость. При температуре выше  $T_c$

число электронов, перебросенных из валентной зоны в зону проводимости, больше числа электронов, перешедших в зону проводимости с донорных уровней, и концентрации электронов и дырок примерно равны.

Число электронов, переходящих из валентной зоны в зону проводимости, экспоненциально возрастает с температурой, что на графике изображается прямой линией в области высоких температур.

Если концентрация доноров в полупроводнике велика, то волновые функции, описывающие поведение электронов, свя-

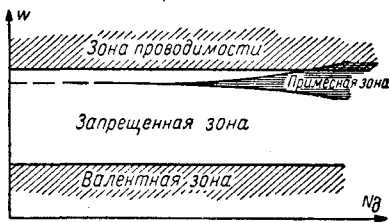


Рис. 1-32. Образование примесной зоны при увеличении концентрации донорных примесей

занных с этими донорами, перекрываются. Вследствие этого донорные уровни расщепляются в зону и образуется примесная зона, которая может перекрываться с зоной проводимости, как показано на рис. 1-32. При этом электроны могут переходить в зону проводимости с донорных уровней примесной зоны без затраты энергии. Таким образом, даже при низких температурах, близких к абсолютному нулю, в зоне проводимости есть

электроны, концентрация которых не зависит от температуры вплоть до наступления собственной проводимости при температуре  $T_c$ . Такой полупроводник, в котором концентрация электронов не зависит от температуры, называется вырожденным. Он ведет себя во многом подобно металлу. Например, германий, содержащий большое количество примесей, раньше считали металлом, хотя он относится к полупроводникам. Если полупроводник содержит не доноры, а акцепторы, зависимость концентрации дырок от температуры можно представить с помощью графика, подобного рис. 1-31, только вместо  $\ln n$  следует откладывать  $\ln p$ ;  $N_1$  и  $N_2$  означают соответственно малую и большую концентрации акцепторов.

Для полупроводника  $n$ -типа в области низких температур, когда преобладает примесная проводимость, электропроводность

$$\gamma = q_{eH} n \mu_n \quad (1-61)$$

В области собственной проводимости следует учитывать электропроводность дырок и электронов, так что проводимость определяется формулой (1-57).

Подвижность  $\mu$  носителей тока сравнительно мало зависит от температуры. Эта зависимость  $\mu$  от температуры для ряда полупроводников представлена на рис. 1-33. Для многих полу-

проводников зависимость электропроводности, определяющейся произведением концентрации на подвижность, от температуры имеет вид рис. 1-34.

Если полупроводник содержит как доноры, так и акцепторы, причем уровни доноров лежат выше, чем уровни акцепторов, то электроны переходят с донорных уровней на акцепторные. В этом случае в области примесной проводимости при достаточно высоких температурах концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$n = N_d - N_a, \quad (1-62)$$

где  $N_a$  и  $N_d$  — концентрации акцепторов и доноров.

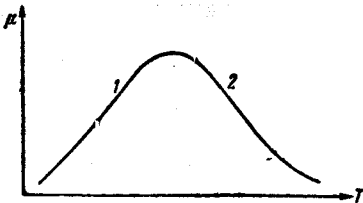


Рис. 1-33. Зависимость подвижности носителей зарядов от температуры.

1 —  $\mu$  пропорционально  $T^{3/2}$ ;  
2 —  $\mu$  пропорционально  $T^{-3/2}$

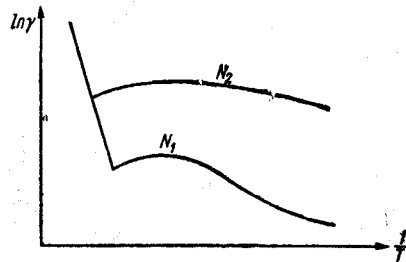


Рис. 1-34. Зависимость электропроводности полупроводника от температуры

Если же концентрация акцепторов больше концентрации доноров, полупроводник будет  $p$ -типа, и при достаточно высоких температурах, когда еще не наступила собственная электропроводность, концентрация дырок определяется формулой

$$p = N_a - N_d. \quad (1-63)$$

Полупроводник, содержащий равное число доноров и акцепторов, называется компенсированным полупроводником. Его электропроводность в ряде случаев близка к электропроводности полупроводника без примесей, хотя в компенсированном полупроводнике подвижность носителей ниже, чем в полупроводнике без примесей.

В диэлектриках ширина запрещенной зоны очень велика, а концентрация электронов и дырок очень мала. В этом случае ионная электропроводность, связанная с движением ионов по кристаллической решетке, может играть большую роль, чем электронная электропроводность.

## 1-8. КРИСТАЛЛЫ

Кристаллические вещества имеют ряд существенных особенностей.

В кристалле наблюдается наиболее строгое, периодически повторяющееся расположение частиц (атомов, ионов или молекул). В идеальном монокристалле такие частицы находятся только в узлах кристаллической решетки, а в пространстве между узлами, т. е. в междоузлиях, отсутствуют как примеси, так и сместившиеся с узлов атомы или ионы.

Электрические и физические свойства монокристаллов зависят от кристаллографического направления; монокристаллы анизотропны.

Размеры монокристаллов могут быть различными — от долей микронов до десятков сантиметров. В настоящее время в технике широко применяется искусственное выращивание монокристаллов.

Кристаллические тела часто состоят из нескольких или многих монокристаллов; такие тела являются поликристаллическими.

Рассмотрим основные представления о структуре и свойствах кристаллов.

### Химическая связь в кристаллах

Свойства кристаллов зависят от характера химической связи в кристалле. Основные виды химической связи были рассмотрены ранее (стр. 25). Различают следующие основные типы кристаллов:

- 1) металлические кристаллы;
- 2) валентные (ковалентные или атомные) кристаллы;
- 3) ионные кристаллы;
- 4) молекулярные кристаллы.

В *металлических кристаллах* химическая связь осуществляется валентными электронами, которые свободно перемещаются по всей кристаллической решетке. Согласно классической теории, металлические кристаллы построены из положительно заряженных атомных остовов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Валентные электроны коллективизированы и движутся в поле положительных зарядов. Притяжение атомных остовов и электронов обеспечивает прочность металлов. Валентные связи в металлах не насыщены, вследствие чего металлы хорошо проводят электрический ток.

В *атомных, или валентных кристаллах* связь между любыми двумя соседними атомами осуществляется при помощи пары валентных электронов. Для валентных кристаллов характерна насыщенность валентных связей. Поэтому, если в валентном

кристалле один электрон движется в каком-либо направлении, то всегда имеется электрон, движущийся в противоположном направлении. Валентные кристаллы, в которых все химические связи заполнены, не должны проводить электрический ток, хотя, переходя от атома к атому, валентные электроны перемещаются по всему объему кристалла. Валентные кристаллы приобретают электропроводность при разрыве некоторых химических связей, когда появляются не занятые в химических связях электроны. Такие электроны могут быть названы свободными электронами. При помещении кристалла в электрическое поле свободные электроны могут создавать электрический ток, так как свободный электрон не входит в валентную пару; следовательно, если свободный электрон движется в каком-либо направлении, то сопоставить ему электрон с равной и противоположно направленной скоростью не всегда возможно. Электрический ток образуют также электроны, занятые в валентных связях, если есть разорванные незаполненные валентные связи. Электропроводность валентных кристаллов увеличивается при введении в них донорных или акцепторных примесей. Химические связи в валентных кристаллах имеют направленный характер, так как атомы располагаются относительно друг друга в определенном порядке. Например, в кристаллах алмаза, кремния, германия и серого олова один атом расположен в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся его ближайшие соседи.

*Ионные кристаллы* построены из положительно и отрицательно заряженных ионов. Прочность кристалла обеспечивается притяжением положительных и отрицательных ионов. Валентные электроны сравнительно прочно удерживаются в оболочках ионов и не могут перемещаться по кристаллу, поэтому электропроводность многих кристаллов крайне мала, и они в большинстве случаев являются диэлектриками. Энергия связи ионных кристаллов, как правило, больше при более близком расположении положительных и отрицательных ионов. Поэтому ионные кристаллы отличаются от валентных более плотной упаковкой. При расплавлении или при растворении ионных кристаллов в их расплавах и растворах обнаруживается весьма значительная ионная электропроводность.

*Молекулярные кристаллы* построены из молекул. Молекулы связаны друг с другом силами дисперсионного взаимодействия (силами Ван дер Ваалса), энергия которых значительно меньше, чем энергия сил химической связи в металлических, валентных и ионных кристаллах. Обладая только сравнительно малой энергией межмолекулярных связей, молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах. К молекулярным кристаллам относятся при низких температурах азот, аргон, кислород, неон и многие органические вещества.

Некоторые вещества с полярными молекулами, в частности вода, метиловый и этиловый спирты, муравьиная, уксусная, плавиковая и соляная кислоты, при замерзании образуют молекулярные дипольные кристаллы. Под действием электрического поля дипольные молекулы способны ориентироваться, что приводит к повышенному значению диэлектрической проницаемости полярных кристаллов.

В некоторых молекулярных кристаллах, содержащих водород, между соседними молекулами могут осуществляться водородные связи. Водородная связь образуется между положительно заряженным ядром атома водорода и отрицательно заряженным ионом соседней молекулы. (см. табл. 1-19). Примером молекулярного кристалла с водородными связями является лед. При образовании связей выделяется дополнительная энергия, в связи с чем кристаллы с водородными связями имеют более высокую температуру плавления, чем близкие по строению молекулярные кристаллы без водородных связей.

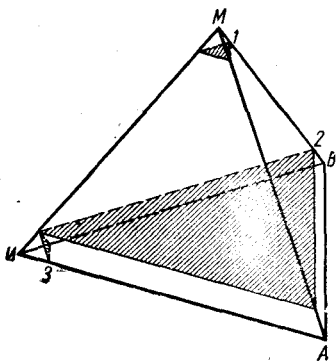


Рис. 1-35. Диаграмма химических связей в кристаллах

Во многих кристаллах действуют одновременно связи нескольких типов, например в кристаллах соединений элементов третьей и пятой групп. В частности, в сурьмянистом индии связь частично донорно-акцепторная и частично ковалентная.

Наглядное представление о химических связях в кристаллах дает диаграмма, приведенная на рис. 1-35. Точки в вершинах  $A$ ,  $B$ ,  $M$ ,  $I$  тетраэдра, все стороны которого представляют собой равносторонние треугольники, соответствуют атомным, молекулярным (вандерваальсовым), металлическим и ионным кристаллам. Например, точка  $M$  соответствует таким кристаллам металлов, химическая связь в которых на 100% является металлической. Точка  $N$  соответствует кристаллам, химическая связь в которых на 100% ионная, в частности кристаллу  $\text{NaCl}$ .

Кристаллам со смешанными видами связей соответствуют точки, лежащие на ребрах, гранях или внутри тетраэдра. Например, на линии  $AB$  располагаются точки, соответствующие кристаллам серы, фосфора и селена, связь в которых является частично валентной и частично вандерваальсовой. Точка, соответствующая кристаллу  $\text{TiO}_2$ , в котором есть как валентные, так и ионные связи, находится на линии  $AI$ . Точки, соответствующие кристаллам, в которых имеются все виды химической

связи, располагаются внутри тетраэдра. Проводя параллельно плоскости основания на равном расстоянии друг от друга девять плоскостей (на рисунке показаны первая 1 и девятая 2 плоскости), получим, что в плоскости 1 лежат точки, соответствующие кристаллам, химическая связь в которых на 90% металлическая.

Точки в плоскости 2 соответствуют кристаллам, химическая связь в которых на 10% является металлической. Подобным же образом параллельно другим граням тетраэдра можно провести еще три системы плоскостей. В частности, в плоскости 3 располагаются точки, соответствующие кристаллам, связь в которых на 90% ионная.

### Кристаллические системы

Различают семь кристаллических систем, представление о которых сформировалось в работах классиков кристаллографии по данным измерений углов между гранями кристаллов. В основе этой классификации лежит система кристаллографических осей, параллельных линиям пересечения плоскостей трех основных граней кристалла.

Обозначим кристаллографические оси через  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (рис. 1-36). Эти оси образуют друг с другом углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . В кристаллах, относящихся к различным кристаллическим системам, углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  могут быть различными по величине. При определении кристаллических систем удобно пользоваться представлением о пространственной решетке, которое ввел Бравэ как чисто математическое понятие. Пространственная решетка является системой точек (узлов), расположенных в пространстве в строгом порядке.

Для построения пространственной решетки вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  отложим векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ . На этих векторах можно построить параллелепипед. Через оси  $x$  и  $y$ ,  $y$  и  $z$ ,  $z$  и  $x$  проведем три пересекающиеся друг с другом плоскости. Построим три системы плоскостей, параллельных этим плоскостям, так, чтобы две соседние плоскости, параллельные плоскости, проходящей через оси  $y$  и  $z$ , отсекали на оси  $x$  отрезок, равный  $a$ . Две соседние плоскости, параллельные плоскости, построенной на осях  $x$  и  $z$ , отсекают на оси  $y$  отрезок, равный  $b$ , и две соседние плоскости, параллельные плоскости, проходящей через оси  $x$  и  $y$ , отсекают на оси  $z$  отрезок, равный  $c$ . Эти три системы плоскостей делят все пространство на систему равных друг другу параллелепипедов с ребрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ , которые называются элементарными

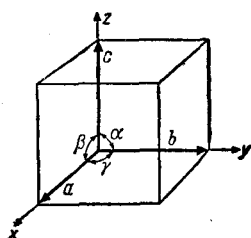


Рис. 1-36. Кристаллографические оси в кристалле



ячейками пространственной решетки Бравэ. Длины ребер  $a$ ,  $b$  и  $c$  элементарной ячейки представляют собой три постоянные решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  в направлении трех кристаллографических осей. Для некоторых кристаллических систем все три постоянные равны друг другу. Точки пересечения трех систем плоскостей заполняют все пространство. Эта система точек называется пространственной решеткой. Точки располагаются в плоскостях вдоль прямых линий на равном расстоянии друг от друга. Например, точки, находящиеся на оси  $x$ , удалены друг от друга на расстояние, равное  $a$ .

В бесконечной решетке расположение точек относительно любой данной точки одно и то же для любой области в решетке. С каждой точкой решетки могут быть сопоставлены ион, атом или группа атомов реального кристалла. Учитывая свойства симметрии кристаллов, можно показать, что существуют семь кристаллических систем, отличающихся друг от друга значением углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и соотношением отрезков  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Имеется четырнадцать различных типов пространственных решеток, относящихся к семи кристаллическим системам. Кристаллические системы перечислены в табл. 1-21, в которой указаны также их

Таблица 1-21

| Кристаллическая система        | Элементарная ячейка, ее углы и ребра  |
|--------------------------------|---|
| Триклинная                     | Косоугольный параллелепипед,<br>$a \neq b \neq c \neq 90^\circ$ , $c < a < b$   |
| Моноклинная                    | Прямая призма, в ее основании параллелограмм, $a = c = 90^\circ$ , $b \neq 90^\circ$ , $c < a$ , $b$ произвольно              |
| Ромбическая                    | Прямоугольный параллелепипед,<br>$a = b = c = 90^\circ$ , $c < a < b$   |
| Ромбоэдрическая (тригональная) | Ромбоэдр, $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$   |
| Гексагональная                 | Прямая призма, в ее основании правильный ромб, $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$ , $a = b$ , $c$ произвольно |
| Тетрагональная                 | Квадратная призма, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , $a = b \neq c$  |
| Кубическая                     | Куб, $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   |

характеристики. Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Бравэ представлены в табл. 1-22. Элементарная ячейка, в которой узлы решетки располагаются только в углах, называется простой или примитивной ячейкой. Элементарная ячейка, содержащая узлы решетки в центре граней или объема, называется сложной ячейкой. В каждой кристаллической си-

стеме имеется только одна примитивная ячейка. Кроме того, в моноклинной и тетрагональной системах имеется по одной сложной объемноцентрированной ячейке. Для кубической системы характерны сложные объемно- и гранецентрированные ячейки, а для ромбической системы — три сложные ячейки: базо-, объемно- и гранецентрированные.

Элементарным ячейкам Бравэ могут соответствовать элементарные ячейки кристаллов веществ. Элементарные ячейки Бравэ выбираются так, чтобы они наилучшим образом отражали свойства симметрии кристалла. Элементарная ячейка может быть определена как наименьший объем кристалла, имеющий форму параллелепипеда, расположение атомов в котором еще вполне отражает расположение атомов в кристалле. Прикладывая элементарные ячейки друг к другу, можно построить весь кристалл.

Поскольку с каждой точкой решетки Бравэ может быть сопоставлена группа атомов, то для некоторых кристаллов расположение атомов в элементарной ячейке может быть более сложным, чем расположение точек в элементарной ячейке Бравэ.

### Дефекты в кристаллах

Кристаллы, не содержащие примесей, с идеально правильным строением получить чрезвычайно трудно. На практике наблюдаются те или иные отклонения от нормального расположения атомов, ионов или молекул в кристалле. Такие отклонения принято называть дефектами. Например, некоторые узлы могут быть не заняты, а в некоторых междоузлиях могут находиться атомы или ионы. Нарушениями являются также примеси посторонних веществ.

Простейшие дефекты кристаллических твердых тел могут иметь различную природу.

В 1926 г. А. Ф. Иоффе высказал мысль, что электропроводность ионных кристаллов, наблюдающаяся даже при невысоких температурах, может быть обусловлена ионами, срывающимися при тепловых колебаниях из нормальных узлов решетки. Эту точку зрения далее развил и количественно обосновал Я. И. Френкель. По Френкелю, в реальных кристаллах, помимо обычных механических дефектов, могут существовать так называемые «внутренние дефекты». Так, например, в отдельных узлах решетки может отсутствовать атом (ион), перешедший из соответствующего узла решетки в междоузлие. При этом в решетке образуются два дефекта: междоузельный атом (ион) и вакансия (место, откуда атом ушел в междоузлие). Такую «пару» принято называть дефектом по Френкелю (рис. 1-37, б). Междоузельный атом (ион) можно представить себе в виде атома (иона), «испарившегося» из нормального узла решетки в междоузлие. Такой атом (ион)

## Кристаллические

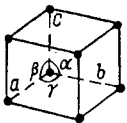
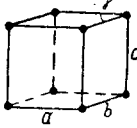
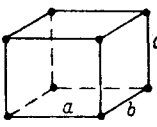
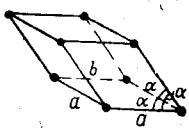
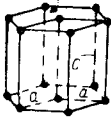
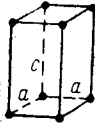
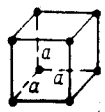
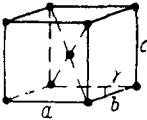
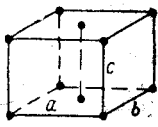
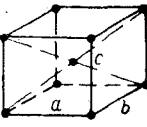
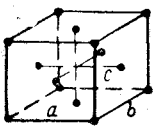


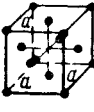
| Кристаллическая система        | Простые   |
|--------------------------------|---|
| Триклинная                     |    |
| Моноклинные                    |    |
| Ромбическая                    |    |
| Ромбоэдрическая (тригональная) |   |
| Гексагональная                 |  |
| Тетрагональная                 |  |
| Кубическая                     |  |

Таблица 1-22

системы Браве

| Сложные   |   |   |
|---|---|---|
| базоцентрированные  | объемноцентрированные   | гранецентрированные   |
| —   | —   | —   |
| —   |    | —   |
|  |    |    |
| —   | —   | —   |
| —   | —   | —   |
| —   |  | —   |
| —   |  |  |

будет колебаться относительно нового положения равновесия до тех пор, пока под влиянием тепловых флюктуаций не переместится в следующее междуузельное положение. Благодаря тепловым флюктуациям междуузельный ион будет мигрировать в решетке. При встрече друг с другом междуузельный атом (ион) и вакансия рекомбинируют. Процесс образования и процесс рекомбинации в кристалле носят динамический характер.

Равновесная концентрация дефектов определяется температурой кристалла. Я. И. Френкель показал, что число атомов

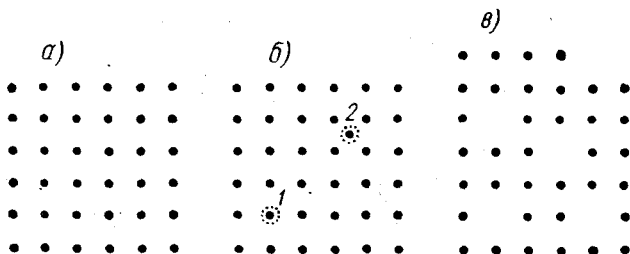


Рис. 1-37. Схематическое изображение кристаллической решетки: а — идеальной; б — с дефектами по Френкелю; в — с дефектами по Шоттки.

1 — вакансия; 2 — междуузельный атом (ион)

(ионов) в междуузлиях  $n$  (в единице объема кристалла) определяется формулой

$$n = \sqrt{NN'} e^{-\frac{w}{2kT}}, \quad (1-64)$$

где  $N$  — общее число атомов кристалла;

$N'$  — общее число возможных междуузлий;

$e$  — основание натуральных логарифмов;

$w$  — энергия, которую должен получить атом, находящийся в узле решетки, для перехода в междуузельное положение;

$T$  — абсолютная температура.

Наличие в показателе экспоненты множителя  $1/2$  связано с тем, что, когда атом переходит из узла решетки в междуузлие 2 (см. рис. 1-37, б), одновременно возникают два дефекта решетки: вакансия и атом в междуузлии.

Согласно представлениям Шоттки и Вагнера существует другой механизм возникновения дефектов в кристаллах. Атомы, расположенные в узлах решетки, получив достаточную энергию за счет тепловых флюктуаций, покидают узлы решетки и переходят на поверхность кристалла, образуя новые слои нормальной кристаллической решетки. Появляющиеся при

этом вакансии диффундируют внутрь кристалла. Вследствие электронейтральности в ионных кристаллах имеются эквивалентные концентрации анионных и катионных вакансий. Напомним, что анионная и катионная вакансии возникают соответственно после ухода из узла аниона и катиона. «Пара» вакансий противоположного знака представляет собой дефект по Шоттки.

В полярных кристаллах дефекты по Шоттки (т. е. пары вакансий противоположных знаков) возникают после ухода анионов и катионов лишь на поверхности внутренних трещин или на поверхности кристалла. Внутренними источниками (а также «ловушками») вакансий могут являться также более сложные дефекты-дислокации, которые в отличие от дефектов по Френкелю и по Шоттки являются не «точечными», а линейными дефектами кристаллической решетки, нарушающими правильность чередования атомных плоскостей решетки.

Для одноатомного кристалла с дефектами по Шоттки число вакансий в единице объема кристалла  $n$  (при  $n \ll N$ ) определяется по формуле

$$n = Ne^{-\frac{w_s}{kT}}, \quad (1-65)$$

где  $N$  — общее число атомов в единице объема;

$w_s$  — энергия, необходимая для создания вакансии.

Концентрация дефектов по Шоттки в ионных кристаллах

$$n = \beta Ne^{-\frac{w_s}{2kT}}, \quad (1-66)$$

где  $N$  — общее число пар ионов;  $w_s$  — энергия, необходимая для удаления одного катиона и одного аниона из двух узлов внутри кристалла и перевода их на поверхность кристалла;  $\beta$  — численный коэффициент, учитывающий изменения частоты колебаний атомов вблизи вакантных узлов решетки.

Теоретическое вычисление энергии активации, необходимой для возникновения различных дефектов в кристаллах, представляет весьма большой интерес. Как правило, вычисленные энергии точно не совпадают с определенными из эксперимента значениями (из-за неизбежной идеализации реальной картины и ряда допущений, дающих возможность провести строгую математическую обработку). Тем не менее подобные сравнения часто позволяют делать важные заключения о структуре дефектов и механизме электропроводности, диффузии, природе диэлектрических потерь, природе окрашивающих центров и т. д.

Расчеты показывают, что в щелочно-галоидных кристаллах энергии активации, необходимые для образования дефектов по Шоттки, значительно меньше, чем энергии, необходимые для образования дефектов по Френкелю. В галоидных соединениях

серебра, наоборот, для образования дефектов по Френкелю необходима меньшая энергия. В соответствии с теоретическими расчетами экспериментальные данные подтверждают, что электропроводность щелочно-галлоидных кристаллов связана с наличием дефектов по Шоттки, а галлоидных соединений серебра — с наличием дефектов по Френкелю. Более детальный анализ экспериментальных данных показывает, что дефекты решетки, рассмотренные выше, могут образовать между собой комплексы (ассоциации). Наличие таких комплексов (например, в виде рядом расположенных вакансий противоположных знаков, или двухвалентной катионной примеси и катионной вакансии, представляющих собой «диполи»), может влиять на многие свойства кристаллов: на низкотемпературную проводимость, на характер диэлектрических потерь и т. п.

Приведем в табл. 1-23 сводку рассчитанных разными авторами значений энергий активации, необходимых для образования и диффузии различных видов дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах. Из таблицы видно, что энергия, необходимая для диффузии дефектов, значительно ниже, чем энергия, необходимая для их образования.

Таблица 1-23

Значения энергии активации для щелочно-галлоидных кристаллов

| Характеристики кристаллов  | NaCl | KCl  | KBr  |
|--|------|------|------|
| Работа, необходимая для удаления:                                      |      |      |      |
| положительного иона . . . . .  | 4,62 | 4,47 | 4,23 |
| отрицательного » . . . . .   | 5,18 | 4,79 | 4,60 |
| Энергия решетки на пару ионов . . . . .                                | 7,94 | 7,18 | 6,91 |
| Энергия, необходимая для:  |      |      |      |
| диффузии (положительной) анионной вакансии . .                         | 0,56 | —    | —    |
| диффузии (отрицательной) катионной вакансии . .                        | 0,51 | —    | —    |
| диффузии междуузельного иона . . . . .                                 | 2,9  | —    | —    |
| Энергия связи «пары», состоящей из вакансий различных знаков . . . . . | 0,89 | 0,66 | 0,85 |
| Энергия, необходимая для диффузии «пары» . . . . .                     | 0,38 | 0,44 | —    |

Помимо рассмотренных нами наиболее простых дефектов в кристаллах существуют и другие дефекты, которые определяют многие физико-химические свойства материалов.

В реальных кристаллах практически всегда имеются хотя бы малые примеси инородных атомов (ионов), которые могут существенно влиять на проводимость.

### Энергия ионных кристаллов

Энергия связи кристалла выражается величиной работы, которую следует затратить для разделения кристалла на отдельные ионы при абсолютном нуле и для удаления их друг от друга

на бесконечно большое расстояние; энергию обычно относят к одному молю вещества.

Выражение для энергии кристалла может быть найдено по классической теории кристаллической решетки. Однако оно содержит трудно определяемые величины (например, параметр решетки).

Эмпирическая формула А. Ф. Капустинского имеет более простой вид и свободна от указанных недостатков. Для бинарных кристаллов вида  $A_m B_m$  с решеткой типа каменной соли энергия (в ккал/моль)

$$\omega_{кр} = \omega_{св} = 256 \frac{(a+b) \eta_A \eta_B}{R_A + R_B}, \quad (1-67)$$

где  $a$  и  $b$  — число анионов и катионов соответственно в структурной единице;

$\eta_A$  и  $\eta_B$  — валентность аниона и катиона в соединении;

$R_A$  и  $R_B$  — радиусы аниона и катиона, Å.

Формула (1-67) дает практически удовлетворительные результаты, хотя и не учитывает различие радиусов ионов для разных структур и координационных чисел, поправки на поляризацию и наличие ковалентной связи.

Энергия  $\omega_{св}$  решеток, образованных ионами одинаковой конфигурации, например ионами типа инертного газа, уменьшается с возрастанием радиусов ионов, образующих кристалл. При неизменном катионе для фтора, хлора, брома и иода соответственно

$$\omega_F > \omega_{Cl} > \omega_{Br} > \omega_I,$$

а при неизменном анионе для лития, натрия, калия, рубидия и цезия

$$\omega_{Li} > \omega_{Na} > \omega_K > \omega_{Rb} > \omega_{Cs}.$$

Разница между энергиями решеток некоторых щелочно-галлоидных кристаллов уменьшается с увеличением радиуса щелочного иона. Например,

$$\omega_{NaCl} - \omega_{NaBr} > \omega_{KCl} - \omega_{KBr}.$$

Соединения катионов подобных подгрупп с восемнадцатью электронами на внешней оболочке имеют большую энергию решетки, чем соединения с ионами того же периода, но подобные инертным газам, например,

$$\omega_{CuCl} > \omega_{KCl}, \quad \omega_{ZnBr_2} > \omega_{CaCl_2}.$$

Это объясняется меньшей величиной ионов побочных подгрупп и главным образом влиянием энергии поляризации.



Величина энергии решетки линейно растет с теплотой образования соединения. Наиболее прочные структуры получаются из ионов большей валентности и малого радиуса, например четырехвалентных  $C-Si$ ,  $C-Mo$ . Большая величина энергии решетки характеризует способность к образованию прочных гетерополярных решеток с высокой нагревостойкостью, механической и электрической прочностью и малой растворимостью в воде.

Энергия решетки зависит от типа структуры кристалла. Она меньше, например, у решеток типа хлористого цезия  $CsCl$  и больше у решеток типа вюрцита  $ZnS$ , что соответствует уменьшению отношения радиусов ионов в соединении от 1—0,7 для решеток типа  $CsCl$  до значения ниже 0,4 для решеток типа  $ZnS$ .

Энергия решетки ионных соединений, отнесенная к одному грамм-эквиваленту, линейно зависит от логарифмов атомных номеров имеющих в соединении элементов. Это правило позволяет путем интерполяции оценивать величину энергии решетки соединения в пределах групп и периодов.

Для суждения о процессах, протекающих в кристаллах, часто применяют величины, характеризующие другие свойства кристаллов: плотность, молекулярный объем и др. Для этого случая формулу А. Ф. Капустинского можно переписать, выразив радиус через объем молекулы. Тогда выражение для энергии решетки получит вид

$$\omega_{кр} = 256 \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot \frac{z\eta_A\eta_B}{\sqrt[3]{V_1}}, \quad (1-68)$$

где  $z = a + b$  — число ионов в структурной единице.

От объема молекулы  $V_1$  перейдем к объему грамм-молекулы, выразив его через молекулярный вес  $M$  и плотность кристалла  $D$ . Тогда

$$\omega_{кр} = C_1 z \eta_A \eta_B \sqrt[3]{\frac{D}{M}}, \quad (1-69)$$

где  $C_1 = 256 \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3}}$  — постоянная и  $N$  — число Авогадро.

Таким образом, энергия кристаллической решетки пропорциональна корню кубическому из отношения  $D/M$ , которое равно числу грамм-молекул в единице объема и может быть названо молекулярной концентрацией.

Сопоставить свойства твердых тел с молекулярной концентрацией интересно и потому, что этот параметр является одной из величин, характеризующих свойства сплавов. Вагнер показал, что свободная энергия образования твердого раствора, отнесенная к энергии его компонент в твердом виде, за вычетом

свободной энергии образования соответствующего жидкого раствора, отнесенной к энергии его компонент в жидком виде, изменяется как разность атомных радиусов, которые связаны с молекулярной концентрацией.

Растворимость в твердом состоянии зависит от соотношения атомных объемов, взаимной поляризации атомов твердого раствора. Чем больше разница в объемах атомов, тем больше искажена решетка и тем меньше концентрация растворенного вещества в твердом растворе предельного состава.

Атомы различного объема в различной степени поляризуют друг друга в растворе. Чем больший объем имеет атом, тем он сильнее поляризуется сам и тем меньше его влияние на другой атом.

При уменьшении молекулярной концентрации падает твердость, а температурный коэффициент линейного расширения возрастает.

С увеличением молекулярной концентрации возрастает электрическая, термическая и механическая стойкость ионных кристаллов.

### Энергия валентных кристаллов

При ковалентной (гомеополярной) связи двух атомов валентные электроны являются общими для обоих. Переходя от одного атома к другому, электроны осуществляют химическую связь между ними.

Имеется группа кристаллов с ковалентными связями, называемых валентными, или атомными. Примерами таких кристаллов являются алмаз, кремний, германий и серое олово. Важнейшие физико-химические свойства твердых веществ с гомеополярной связью, определяемые шириной запрещенной полосы энергий, зависят от параметров образующих их атомов (радиуса, деформируемости электронных оболочек и т. д.). Поэтому, например, в четвертой группе углерод в виде алмаза является диэлектриком, а кремний, кристаллизующийся в решетке того же типа, что и алмаз, — полупроводником.

В случае гомеополярных веществ величиной, которая эквивалентна энергии решетки для ионных соединений, служит энергия атомизации, т. е. энергия, которую надо затратить для разведения атомов, образующих гомеополярную решетку, на бесконечно большие расстояния друг от друга, или энергия, необходимая для превращения этих веществ в одноатомный газ.

На рис. 1-38 изображена энергия атомизации в килокалориях на грамм-атом в зависимости от атомного номера элемента в системе Д. И. Менделеева. Минимумы энергии атомизации соответствуют молекулам, образованным из атомов с законченными

электронными  $p$ -оболочками. Максимумы энергии атомизации приходятся на молекулы веществ, имеющих максимальные температуры плавления.

Нагревостойкость и механическая прочность гомеополарных кристаллов определяется энергией атомизации. Для простых веществ, образующих одноатомные пары, энергия атомизации численно равна энергии сублимации.

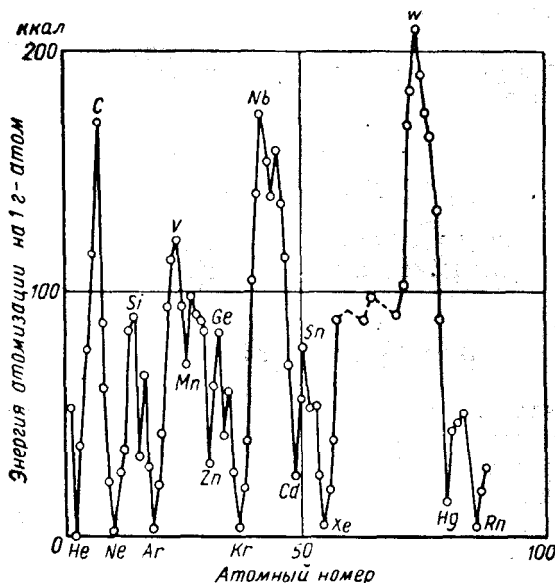


Рис. 1-38. Зависимость энергии атомизации от атомного номера

### Энергия молекулярных кристаллов

Энергия молекулярных кристаллов определяется работой, затрачиваемой при распаде кристаллов на молекулы. Энергия молекулярных кристаллов по величине значительно меньше энергии ионных кристаллов.

Связь в решетке между атомами типа инертных газов или насыщенными молекулами осуществляется вандерваальсовыми силами.

Разновидностью межмолекулярной связи является водородная связь (стр. 60), энергия которой больше энергии вандерваальсовой межмолекулярной связи. Водородная связь играет важную роль при полимеризации фтористоводородных соедине-

ний; она существенна для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектрических кристаллов.

Структуры веществ, в которых между атомами действуют различные по типу связи, получили название гетеродесмических, а структуры, в которых между всеми атомами действуют силы одного типа, — гомодесмических.

Примерами гомодесмических структур с вандерваальсовой связью являются кристаллические структуры типа инертных газов. Число же гетеродесмических структур с вандерваальсовой связью велико. Такую структуру имеют кристаллы большинства органических соединений. Свойства гетеродесмических кристаллов, такие, как температура плавления, твердость, коэффициенты термического расширения или сжатия при механической нагрузке, определяются относительно слабыми вандерваальсовыми связями. Значительно более сильные внутримолекулярные связи в этих свойствах кристаллов не проявляются.

Низкие температуры плавления кристаллов со структурой типа инертных газов и молекулярных соединений, малая твердость, большие коэффициенты термического расширения и механического сжатия свидетельствуют о слабости вандерваальсовых сил по сравнению с химическими силами. Например, теплота сублимации кристаллов водорода на молекулы  $H_2$  составляет  $0,5 \text{ ккал/моль}$ . Теплота же диссоциации молекулы водорода на два атома составляет около  $100 \text{ ккал/моль}$ .

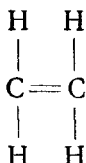
Примером гетеродесмической структуры служат углекислота  $CO_2$  или графит; в обоих случаях имеются слоистые решетки. Между атомами кислорода и углерода в молекуле действуют ковалентные силы, а между молекулами — вандерваальсовы (остаточные) силы. Различие в типе действующих сил между частицами в кристалле  $CO_2$  приводит к резкой разнице в межатомных расстояниях в решетке. Кратчайшее расстояние до одного-трех ближайших атомов резко отличается от следующего по величине расстояния между аналогичными атомами. Кратчайшее расстояние между атомом углерода и каждым из атомов кислорода в кристаллической структуре  $CO_2$  составляет  $1,06 \text{ кх}$  (где  $\text{кх}$  — кристаллографические ангстремы, определяемые условием  $1,00203 \text{ кх} = 1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ), ближайшее расстояние от этого же атома до атома кислорода из других молекул равно  $3,14 \text{ \AA}$ .

## 1-9. ПОЛИМЕРЫ

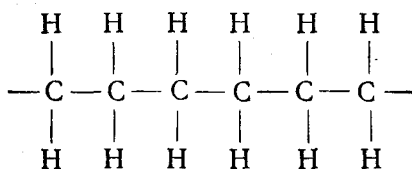
### Полимеризация

Некоторые молекулы органического состава, имеющие двойные связи, могут объединяться друг с другом и образовывать более крупные молекулы. Например, молекулы газа

этилена  $C_2H_4$



при некоторых условиях способны объединяться друг с другом, образуя вещество, называемое полиэтиленом



Формулу полиэтилена удобно представить в виде  $(CH_2-CH_2)_n$ .

Процесс объединения молекул этилена называется аддитивной полимеризацией, или просто полимеризацией. Под аддитивной полимеризацией понимают такое объединение молекул, при котором не образуются и не выделяются побочные продукты, например вода. Молекула, содержащая несколько или большое число исходных молекул, является молекулой полимера.

Сравнительно простые молекулы, из которых образуется полимер, в данном случае молекулы этилена, называются молекулами мономера. Число  $n$  молекул мономера, образовавших одну молекулу полимера, называется степенью полимеризации. В зависимости от степени полимеризации полимер может быть жидким или твердым. При малой степени полимеризации полимеры являются жидкостями, а при большой — твердыми телами. Степень полимеризации твердых полимеров может достигать нескольких тысяч. Обычно тела содержат полимерные молекулы с различной степенью полимеризации, так что полимерные молекулы, образующие какое-либо тело, характеризуются средней степенью полимеризации или средней величиной молекулярного веса полимерных молекул. Молекулярный вес молекул может достигать нескольких сот тысяч.

Температура плавления полимера, как правило, тем выше, чем выше степень полимеризации; твердые полимеры содержат тысячи полимерных молекул и поэтому не имеют резко выраженной температуры плавления, которая свойственна низкомолекулярным веществам. При нагревании полимер переходит из твердого состояния в жидкое постепенно, на протяжении некоторого температурного интервала; на практике с помощью того или иного метода определяют так называемую температуру размягчения полимера.

Энергия главных валентных связей внутри линейной макромолекулы имеет величину порядка 100 ккал/моль. Энергия когезионных связей (вторичных валентностей, водородных связей, вандерваальсовых сил), действующих между отдельными макромолекулами, значительно меньше. Как правило, энергия когезии у полярных полимеров больше, чем у неполярных; при более высокой энергии когезии выше и температура размягчения вещества.

В известных условиях под воздействием определенных факторов могут возникать и обратные процессы, т. е. полимер может разлагаться на вещества с меньшей степенью полимеризации, иногда до мономера включительно. Такой процесс в противоположность процессу полимеризации носит название деполимеризации (деструкции, крекинга).

Деполимеризация вызывается действием механических усилий, нагревания до сравнительно высоких температур, облучения, сильного электрического поля, некоторых химических реагентов и других факторов.

### Типы полимеров

*Линейные полимеры.* Если молекулы мономера содержат только одну двойную связь (две реактивные точки), то при их полимеризации образуются линейные полимеры. Примером линейного полимера является полиэтилен. Молекулу линейного полимера можно мысленно вытянуть вдоль прямой линии. Обычно молекулы линейного полимера свиваются в клубок, что связано со способностью отдельных звеньев, образованных мономерными молекулами и входящих в состав полимерной молекулы, поворачиваться на некоторый угол относительно друг друга. Это приводит к тому, что в одной полимерной молекуле два звена, находящиеся далеко друг от друга, могут быть произвольно ориентированы, причем одинакова вероятность того, что оба звена ориентированы в одном направлении или в противоположных.

Соседние молекулы линейных полимеров на некоторых участках ориентированы параллельно друг другу, а на других переплетаются произвольно (рис. 1-39). Следовательно, расположение молекул в полимерах в некоторой степени упорядочено. Области, в которых соседние молекулы параллельны друг другу, называются кристаллическими, а где ориентированы произвольно, — аморфными. Кристаллические области в полимерах могут иметь размеры 20—500 Å. Упорядоченное расположение молекул в полимерах характеризуют степенью кристалличности. Под степенью кристалличности понимают отношение объема,

занятого кристаллическими областями, ко всему объему тела. Обычно степень кристалличности выражают в процентах. Кристаллические области образуют кристаллическую фазу, аморфные — аморфную фазу. При комнатной температуре объем кристаллических областей в полиэтилене составляет примерно 75% от всего объема полимера. Остальные 25% объема занимает аморфная фаза.

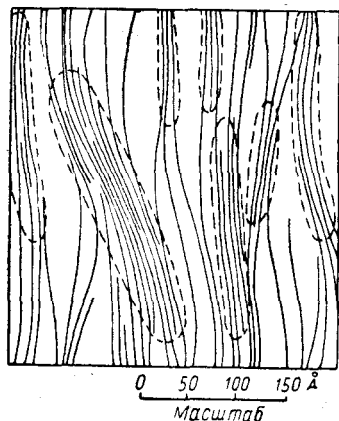


Рис. 1-39. Схематическое изображение смешанной — кристаллической и аморфной — структуры линейного полимера

Кристаллические области обведены пунктирными линиями

Характерная особенность термопластичных материалов в том, что нагрев до температуры, соответствующей их пластичному состоянию, не вызывает необратимых изменений их свойств: после охлаждения термопластичные материалы продолжают сохранять способность растворяться и при повторном нагревании размягчаться.

Значительное повышение механической прочности и улучшение гибкости линейных полимеров может быть достигнуто при помощи односторонней вытяжки, что используется практически в производстве многих видов синтетических волокон и пленок. При вытяжке значительно возрастает вероятность расположения линейных макромолекул вдоль направления вытяжки. Поэтому при растяжении вдоль этого же направления увеличивается число приходящихся на единицу поперечного сечения образца материала главных валентных связей в цепочках молекул, которые должны быть разорваны (рис. 1-40), что и увеличивает прочность на растяжение. Одновременно, за счет уменьшения воз-

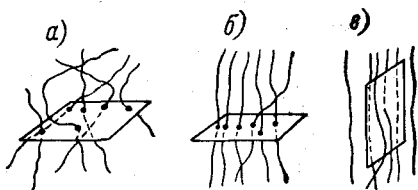
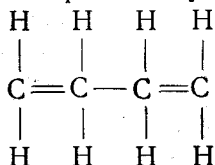
растания аморфной фазы. С повышением температуры степень кристалличности полиэтилена уменьшается, а при  $110^{\circ}\text{C}$  он размягчается. Одновременное содержание кристаллической и аморфной фаз обеспечивает гибкость и достаточно высокую механическую прочность полиэтилена. Полиэтилен широко применяется в качестве электрической изоляции, например в высокочастотных кабелях.

Линейные полимеры растворяются в определенных растворителях, при нагревании размягчаются, а затем в ряде случаев расплавляются. Такие полимеры являются термопластичными материалами. Термопластичные материалы при достаточно низких температурах могут быть твердыми, но при нагревании становятся мягкими (пластичными) и легко деформируются.

возможности выпрямления уже частично выпрямленных молекул, уменьшается относительное удлинение при разрыве (в том же направлении).

Среди термопластичных (линейных) полимеров хорошо известны тефлон (политетрафторэтилен) и капрон.

*Пространственные полимеры.* Если молекула мономера содержит две двойные связи между атомами углерода (четыре реактивные точки) или более, то могут образовываться пространственные полимеры. Например, при полимеризации бутадиена



благодаря наличию двух двойных связей образуется линейный полимер — синтетический бутадиеновый каучук (СК-Б) —  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$   
 $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$

Рис. 1-40. К объяснению анизотропии прочности при растяжении подвергнутого вытяжке линейного полимера: а — не подвергнутый вытяжке материал (неориентированные молекулы); б и в — подвергнутый вытяжке материал (ориентированные молекулы)

При нагревании до температуры  $300^\circ \text{C}$  в присутствии катализатора бутадиеновый каучук превращается в пространственный полимер — эскапон. При образовании эскапона линейные молекулы бутадиенового каучука связываются между собой подобно тому, как связаны нити рыболовной сети.

Молекулы могут также соединяться друг с другом химическими связями в тех местах, где в линейных молекулах имеются двойные связи и где группы с двойными связями соприкасаются друг с другом. В отличие от плоской сетки полимеры имеют неправильную пространственную сетку, называемую также объемной сеткой. Пространственные полимеры иногда называются объемными полимерами. В пространственную сетку объемного полимера могут проникать небольшие молекулы. Поэтому в некоторых растворителях объемные полимеры набухают (см. ниже стр. 92).

Поскольку весь кусок объемного полимера, по сути дела, представляет одну большую молекулу, пространственные полимеры не могут растворяться в растворителях. Некоторые пространственные полимеры размягчаются при нагревании и становятся студнеобразными. При дальнейшем нагревании они разлагаются. Пространственные полимеры являются термореактивными материалами.



Таким образом, к терморезистивным относятся материалы, которые при нагревании в присутствии катализаторов принимают строение, свойственное пространственным полимерам, приобретают значительную твердость и механическую прочность, но теряют свойства плавкости и в значительной мере — растворимости.

В ряде случаев для улучшения механических свойств или для снижения стоимости к полимерам добавляют различные инертные материалы — наполнители, например кварцевый песок и древесную муку.

Со строением полимеров связана их способность при вытягивании из раствора или расплава образовывать тонкие, гибкие и прочные нити (волокна), пригодные для изготовления текстильных материалов, а также гибкие пленки. Такой способностью обладают многие из линейных полимеров с достаточно длинными молекулами; пространственные полимеры не могут образовывать текстильных волокон и гибких пленок.

Для процесса набухания весьма большое значение имеет сходство элементов химического строения полимера и растворителя. Так, наличие в молекулах поливинилового спирта гидроксильных групп ОН приводит к сильному набуханию в воде, в то время как углеводородная природа полистирола объясняет его склонность к набуханию в жидких углеводородах.

При набухании межмолекулярные связи в полимере нарушаются, и макромолекулы окружаются слоями имеющих малые геометрические размеры молекул растворителя. Эти слои фиксируются силами вторичных валентностей. Этот процесс называется сольватацией. К объему макромолекул при сольватации добавляется объем сольватных оболочек, что внешне и проявляется как набухание, т. е. увеличение объема полимера.

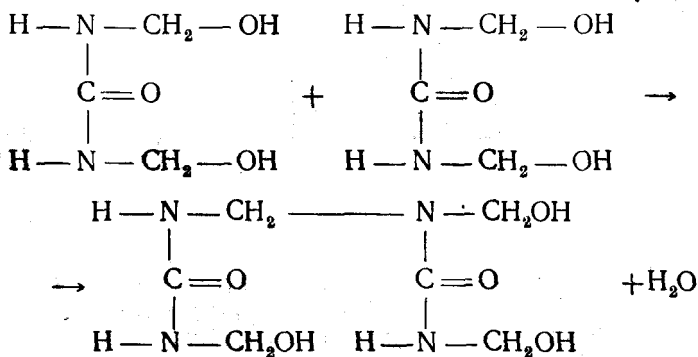
В результате сольватации полимера образуется так называемый гель, в котором непосредственное взаимодействие отдельных макромолекул затрудняется наличием у них сольватных оболочек; при большом содержании в геле растворителя получается состояние вещества, промежуточное между твердым и жидким.

При еще более значительной диффузии растворителя в полимер образуется коллоидный раствор — золь (термины Gel и Sol происходят от слов *gelatina* — желатин, студень и *solutio* — раствор).

Пространственные полимеры практически не способны ни к гелеобразованию, ни тем более к золеобразованию.

*Конденсационные полимеры.* Многие органические вещества большого молекулярного веса получают путем поликонденсации. Поликонденсацией, или конденсационной полимеризацией, называется реакция образования полимерной молекулы из более

простых молекул, если в процессе реакции от этих молекул отщепляются молекулы воды или выделяются другие продукты, не входящие в состав сложной молекулы. Этим реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации. Высокомолекулярные продукты, полученные путем поликонденсации, называются конденсационными полимерами. В качестве примера можно привести реакцию конденсации диметиллолмочевины  $(\text{HNCH}_2\text{OH})_2\text{CO}$ . При конденсации диметиллолмочевины выделяется вода:



### Состояния полимеров

Весьма существенное влияние на физико-механические свойства полимеров, в особенности линейных, оказывает изменение температуры. Как правило, при нагревании линейный полимер проходит три характерных состояния: стеклообразное, высокоэластичное и состояние текучести.

*Стеклообразное состояние.* Вещество в этом состоянии обладает значительной хрупкостью и дает лишь весьма малые деформации при больших механических напряжениях.

Температура, при которой застеклованный полимер переходит в следующее состояние — высокоэластичное, называется температурой стеклования и обозначается  $T_c$  иногда  $T_g$ . При охлаждении до этой температуры высокоэластичный полимер переходит обратно в стеклообразное состояние.

Значения температуры стеклования полимеров обнаруживают определенную взаимосвязь с рядом физических характеристик, измеренных при нормальной температуре. На рис. 1-41 и 1-42 приведены зависимости удлинения при разрыве и температурного коэффициента линейного расширения от температуры стеклования для ряда органических полимеров. На рис. 1-42 приведены и некоторые неорганические стекла, которые укладываются на ту же кривую.

**Высокоэластичное состояние.** В этом состоянии полимеры при сравнительно небольших механических напряжениях обнаруживают весьма большие упругие деформации. Так, каучук действием малого усилия растягивается в 10 раз и более.

В высокоэластичном состоянии перепутанные макромолекулы в целом не имеют свободы для поступательного и вращательного

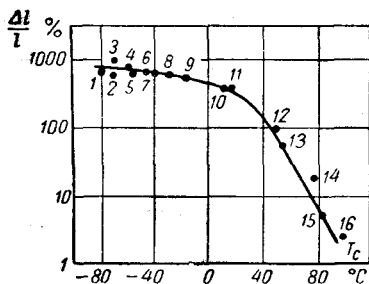


Рис. 1-41. Зависимость удлинения при разрыве  $\Delta l/l$  (в процентах) от температуры стеклования  $T_c$  (в °C) для органических полимеров.

Точки 1—9 — различные каучуки (1 — СКС-10; 2 — СКБМ; 3 — натуральный каучук; 4 — СКС-30; 5 — СКВ; 6 — СКБ; 7 — СКН-26; 8 — СКН-40; 9 — дивинил-дихлорстирольный каучук 50/50); 10 — саран (сополимер хлорвинила и хлорвинилидена); 11 — политетрафторэтилен; 12 — капрон; 13 — полигидрофторэтилен; 14 — полихлорвинил; 15 — эбонит и полиметилметакрилат; 16 — полистирол

движения, но внутри линейной молекулы отдельные звенья могут занимать различные положения, поворачиваясь вокруг валентных связей. Из большого числа разнообразных состояний растянутое состояние молекул является менее вероятным, поэтому после снятия деформирующего внешнего усилия молекулы будут стремиться в исходное неупорядоченное состояние, которому соответствует меньшее значение потенциальной энергии системы и которое потому более устойчиво; в результате этого в значительной степени восстанавливаются первоначальные размеры тела. Возвращение к исходному состоянию после снятия усилия осуществляется благодаря тепловому движению молекул; этот процесс характеризуется определенным временем релаксации. Время релаксации тем меньше, чем выше температура.

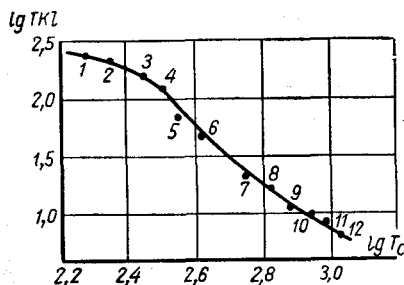


Рис. 1-42. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения  $TKl$  (в  $10^{-6} \text{град}^{-1}$ ) от температуры стеклования  $T_c$  (в °C) для органических полимеров, а также неорганических стекол.

Точка 1 — полиэтилен; 2 — полихлоропрен; 3 — саран; 4 — капрон; 5 — полистирол; 6 — поливинилкарбазол; 7—12 — стекла составов (в процентах)

| № пп. | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO |
|-------|------------------|-------------------|------------------|-----|
| 7     | 50               | 30                | 20               | —   |
| 8     | 70               | 30                | —                | —   |
| 9     | 67               | 23                | —                | 10  |
| 10    | 60               | 15                | —                | 25  |
| 11    | 67               | 8                 | —                | 25  |
| 12    | 70               | —                 | —                | 30  |

Высокоэластичное состояние является промежуточным между твердым и жидким, так как перемещение участков линейных молекул под влиянием теплового движения приближает это состояние к жидкому, а наличие связи между молекулами, препятствующее перемещению целых молекул относительно друг друга, свойственно твердым телам.

Температура, при которой высокоэластичный полимер переходит в следующее состояние — состояние текучести или обратно, называется температурой текучести и обозначается  $T_T$ . При нагреве до температуры  $T_T$  силы сцепления между отдельными участками макромолекул исчезают и макромолекулы приобретают возможность свободного перемещения относительно друг друга.

*Состояние текучести.* Материал в этом состоянии при воздействии малых усилий дает пластические, т. е. необратимые деформации.

### Эластомеры и пластмассы

Большинство практически применяемых линейных полимеров может быть достаточно четко разделено на две группы: эластомеры и пластические массы.

Материалы первой группы характеризуются низким значением  $T_c$  и широким интервалом высокоэластичности, т. е. большой разностью температур  $T_T$  и  $T_c$ ; таким образом, при нормальной температуре эти материалы находятся в высокоэластичном состоянии. Иногда их называют эластомерами, или каучукообразными материалами.

Материалы второй группы характеризуются высокой  $T_c$  и при нормальной температуре находятся в стеклообразном состоянии.

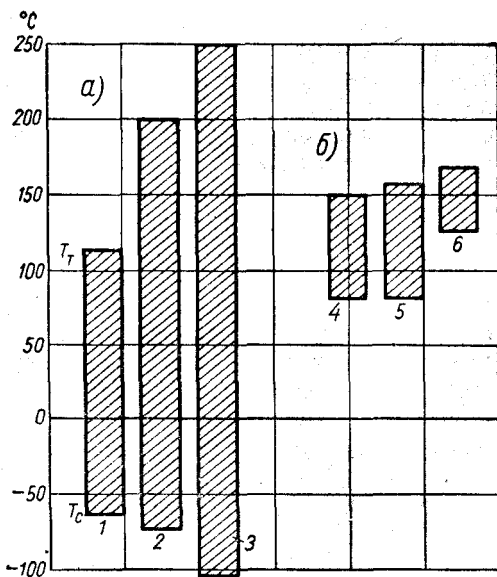


Рис. 1-43. Интервалы высокоэластичности полимеров первой (а) и второй (б) групп. Нижняя граница каждой заштрихованной полосы —  $T_c$ , верхняя —  $T_T$ .  
1 — полиизобутилен; 2 — натуральный каучук; 3 — кремнийорганический каучук; 4 — полиэтирол; 5 — полихлорвинил; 6 — полиметилметакрилат

Приведенное разделение наглядно иллюстрируется рис. 1-43.

Полимеры второй группы широко применяются в качестве пластических масс (иногда с добавлением наполнителей или других компонентов). При нагреве до температуры выше  $T_g$  они могут формоваться под действием внешних механических усилий. Приобретенная изделием форма может быть фиксирована или просто охлаждением до температуры ниже  $T_g$  (в случае термопластичных материалов), или с помощью химических процессов, отверждающих полимер (в случае терморезактивных материалов).

Увеличение мягкости и гибкости материала может быть достигнуто добавлением пластификаторов или же вытяжкой. В противоположность полимерам второй группы, эластомеры, обладая способностью к высокоэластичной деформации, не поддаются формованию, если они предварительно не подвергнуты пластикации с целью увеличения их пластических свойств. Пластикация, сущность которой сводится к уменьшению длины молекул и, следовательно, среднего молекулярного веса, осуществляется механической или же химической (окислительной) обработкой материала. Фиксация формы достигается посредством превращения линейной структуры эластомера в структуру пространственного полимера при помощи вулканизации. Вулканизирующий агент обеспечивает сшивание цепочечных молекул эластомера поперечными мостиками. В качестве такого агента используется, например, сера в рецептурах смесей на основе обычных каучуков, или органические перекиси в смесях на основе кремнийорганических каучуков.

---

## ГЛАВА ВТОРАЯ

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

#### 2-1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Под действием напряженности электрического поля  $E$  заряженные свободные частицы вещества приобретают составляющую скорости  $v$ , вдоль направления поля и появляется электрический ток. Объемная плотность тока  $\vec{j}$  в однородном и изотропном веществе пропорциональна напряженности  $E$ :

$$\vec{j} = \gamma_v \vec{E}, \quad (2-1)$$

где  $\gamma_v$  — удельная объемная проводимость вещества. Формула (2-1) является выражением закона Ома в дифференциальной форме.

Вместо проводимости  $\gamma_v$  нередко используют обратную величину — удельное объемное сопротивление

$$\rho = \frac{1}{\gamma_v}. \quad (2-2)$$

Количество заряженных свободных частиц в единице объема представляет собой концентрацию носителей заряда в веществе  $n$ ; величину заряда каждой частицы обозначим через  $q$ . Составляющие скорости отдельных носителей вдоль направления  $E$  различны, поэтому в рассмотрение вводят среднюю скорость  $v_s$ . Произведение этой скорости на  $nq$  выражает собой количество электричества, проходящее через единицу сечения, перпендикулярного напряженности  $E$ , в единицу времени, т. е. плотность тока

$$\vec{j} = nq\vec{v}_s. \quad (2-3)$$

Сравнение правых частей формул (2-1) и (2-3) позволяет получить для удельной объемной электропроводности выражение

$$\gamma_v = nq \frac{v_s}{E}. \quad (2-4)$$

Средняя скорость  $\bar{v}_z$ , отнесенная к единице напряженности поля  $E$ , называется подвижностью носителей зарядов

$$\mu = \frac{\bar{v}_z}{E}. \quad (2-5)$$

С учетом этого соотношения общее выражение для удельной объемной электропроводности приобретает вид

$$\gamma_v = nq\mu. \quad (2-6)$$

При выводе этой формулы не выдвигались какие-либо предположения о том, что представляют собой носители зарядов, и не устанавливались в связи с этим какие-либо ограничения. Таким образом, формула (2-6) является общей для возможных видов электропроводности.

Однако в зависимости от природы носителей зарядов в данном веществе электропроводность может иметь существенные различия. Основные виды электропроводности:

1) электронная электропроводность, при которой носителями тока являются элементарные отрицательно заряженные частицы — электроны;

2) ионная, или электролитическая электропроводность; носителями тока являются ионы, т. е. имеющие положительный или же отрицательный заряд части молекул — атомы или группы атомов; прохождение тока через вещество сопровождается в этом случае явлением электролиза или более сложными процессами;

3) молионная, или электрофоретическая, электропроводность; носителями зарядов являются заряженные группы молекул — молионы; прохождение тока через вещество сопровождается явлением электрофореза.

В отдельных случаях может наблюдаться смешанная электропроводность, когда в веществе одновременно движутся носители зарядов различных видов.

Установившийся процесс электропроводности характеризуется непрерывным обменом зарядами между образцом и электродами и сохранением электрической симметрии в объеме образца. Иными словами, при установившемся токе проводимости вещество во всем объеме образца остается электрически нейтральным — вместо ушедших заряженных частиц прибывают другие. Таковую электропроводность обычно именуют сквозной.

Величина электропроводности при этом длительное время остается постоянной за исключением тех случаев, когда происходят электрохимические изменения состава вещества (электролиз, старение, электролитическая очистка и т. п.).

Такие структурные изменения не наблюдаются, строго говоря, лишь при чисто электронной электропроводности; при наличии ионной составляющей электропроводности не исключены

более или менее выраженные изменения в строении вещества образца, особенно при определенных электродных материалах и повышенных температурах.

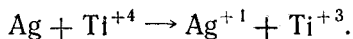
Ионная электропроводность чаще всего проявляется в виде анион-катионной, характеризующейся наличием подвижных (незакрепленных) отрицательных и положительных ионов. Эти ионы, двигаясь навстречу друг другу, выделяются соответственно у анода и катода, где нейтрализуются, образуя атомы вещества.

Частным случаем ионной электропроводности является катион-катионная электропроводность; при этом подвижны ионы одного знака — катионы. Такой вид электропроводности может наблюдаться при аноде из серебра или аналогичного металла, ионы которого способны проникать в вещество образца и двигаться в нем под влиянием электрического поля. При этом они замещают катионы вещества, которые затем выделяются у катода, где нейтрализуются, образуя атомы вещества. Часть ионов серебра (или другого соответствующего металла) при достаточно длительном воздействии напряжения может пройти через весь образец и выделиться у катода; здесь эти ионы также нейтрализуются.

В некоторых диэлектриках и полупроводниках могут иногда наблюдаться более сложные процессы электропроводности, сопровождающиеся появлением донорных и акцепторных примесей. Электропроводность может носить характер катион-электронной, катион-анион-электронной и анион-электронной электропроводности.

При катион-электронной электропроводности носителями тока являются катионы вещества и электроны, которые либо локализируются в кристаллической решетке, уменьшая валентность ионов, либо уходят из валентных связей вещества, повышая валентность ионов.

Примером первого случая может служить электропроводность титаносодержащей керамики при серебряных электродах и достаточно высоких температурах. Здесь имеет место следующая реакция:



Катион Ag входит в решетку двуокиси титана, а освободившийся электрон образует примесный центр донорного типа. В этом случае электропроводность обусловлена перемещением катионов (серебро) и освободившихся электронов.

При катион-электронной электропроводности возможно также образование примесей акцепторного типа. В качестве примера можно привести электропроводность борнобариевого силикатного стекла при платиновых электродах. Проводимость таких стекол связана с перемещением катионов бария; одновременно



с движением к катоду частиц барьера электроны, по-видимому, покидают оболочки кислородных атомов и перемещаются к аноду так, что обеспечивается электронейтральность вещества образца. При этом должен образовываться либо атомарный, либо однозаряженный кислород. Уход электрона из оболочки кислородного атома эквивалентен появлению акцепторной примеси.

Вторым видом рассматриваемой электропроводности является катион-анион-электронная. Этот вид проводимости можно обнаружить, исследуя хлористый свинец  $PbCl_2$  при серебряном аноде. Катионы серебра переходят с анода в хлористый свинец и соединяются с движущимися навстречу анионами хлора. Последние могут, как показали исследования, мигрировать через всю толщу образца. Помимо анионов (хлор) и катионов (серебро) носителями зарядов должны быть также электроны, которые занимают анионные вакансии в решетках. Электронейтральность вещества, очевидно, обеспечивается локализацией электронов в вакансиях кристаллических решеток.

Третьим видом электропроводности, как указано, является анион-электронная. Например, анион-электронную электропроводность можно наблюдать также в хлористом свинце  $PbCl_2$ , если серебряный анод заменить платиновым или графитовым, т. е. анодом, не эмитирующим ионов. Носителями зарядов в этом случае будут только анионы (хлор), а также электроны, которые будут занимать анионные вакансии в решетке. Хлор, видимо, должен выделяться на аноде.

У веществ того или иного химического состава как величина удельной проводимости, так и сам характер электропроводности могут существенно изменяться в зависимости от температуры, строения, агрегатного состояния. Так, металлы в твердом и жидком состоянии — типичные металлические проводники, а в газообразном состоянии — диэлектрики. Твердый (кристаллический) германий при температурах, близких к нормальной, — типичный полупроводник, а при температуре, близкой к абсолютному нулю, — диэлектрик; в расплавленном состоянии германий имеет металлическую электропроводность; в состоянии пара германий — диэлектрик. Углерод в аллотропических модификациях графита и аморфного углерода — проводник, в модификации алмаза — диэлектрик.

## 2-2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Как уже отмечалось, для металлов характерна электронная электропроводность, при которой (в отличие от ионной и молекулярной электропроводности) отсутствует «видимый» перенос вещества при прохождении через вещество электрического тока. При весьма длительном пропускании через металл тока весьма

большой силы не удается обнаружить изменений веса металла или изменений его химического состава. При этом, конечно, должны быть устранены окисление вследствие нагревания проводника током и тому подобные побочные явления.

В металлах и сплавах, как известно, имеется большое число свободных электронов. Эти электроны располагаются в промежутках между атомами, образующими кристаллическую решетку металла, и так же, как и атомы решетки, совершают беспорядочные, хаотические колебания, скорость которых тем больше, чем выше температура металла.

### Проводимость при нормальных условиях

Когда на металл не действует внешнее электрическое поле, распределение скоростей  $v_T$  «теплого» движения электронов, которыми определяется проводимость металла, по различным направлениям равновероятно, почему геометрическая сумма этих скоростей для некоторого, достаточно большого, объема металла в любой момент равна нулю. Поэтому в отсутствие приложенного извне напряжения ток через металл не протекает.

Если же к металлу приложено напряжение, так что в металле создается электрическое поле с напряженностью  $E$  (рис. 2-1), то на каждый электрон будет действовать дополнительная механическая сила

$$f = Eq_3,$$

где  $q_3$  — заряд электрона.

Электрон с массой  $m$  приобретает постоянное ускорение в направлении  $E$ , равное

$$a = \frac{F}{m} = \frac{E}{m} q_3.$$

Через время  $t$  с момента начала движения обусловленная электрическим полем составляющая скорости электрона достигнет величины

$$v_{3t} = at = \frac{t}{m} q_3 E. \quad (2-7)$$

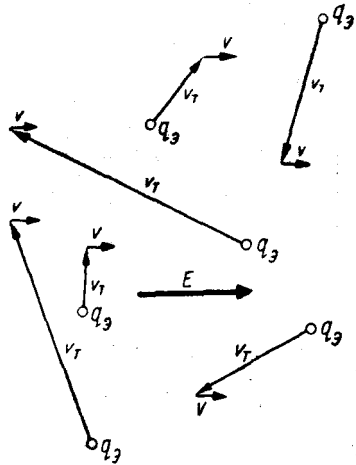


Рис. 2-1. Составляющие скорости  $v$  электронов в направлении напряженности поля.

$v_T$  — тепловая скорость

Скорость электрона  $v$ , под действием электрического поля не может возрастать безгранично, так как электроны испытывают рассеяния на узлах решетки; после каждого столкновения скорость электрона падает до нуля, а затем опять увеличивается, имея постоянное ускорение. Таким образом, составляющая скорости  $v$ , какого-либо индивидуально рассматриваемого электрона должна изменяться в функции времени  $t$  согласно пилообразному графику, приведенному на рис. 2-2. Наибольшее значение составляющей скорости  $v$ , данного электрона в конце каждого периода ускорения продолжительностью  $\tau$  (время свободного пробега электрона), равно

$$v_{э. \text{ макс}} = \frac{\tau}{m} q_э E,$$

а средняя скорость его за время  $\tau$

$$v_{э. \text{ ср}} = \frac{\tau}{2m} q_э E. \quad (2-8)$$

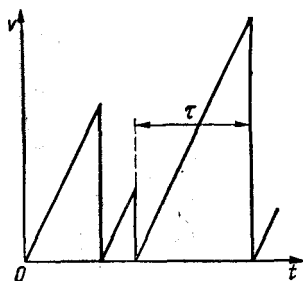


Рис. 2-2. Скачкообразные изменения скорости  $v$  носителя заряда со временем

«тепловая» скорость  $v_T$  значительно больше составляющей  $v$ , т. е.  $v_T \gg v$ ; тогда

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{l}{v_T},$$

где  $l$  — средняя длина свободного пробега электрона.

Если подставить  $\tau_{\text{ср}} = \frac{l}{v_T}$  в уравнение (2-8), то полученное выражение будет определять среднее значение скорости электронов в любой момент времени

$$v_{э. \text{ ср}} = \frac{q_э l}{2m v_T} E. \quad (2-9)$$

Удельная объемная проводимость для металла выразится формулой (2-4), в которую вместо  $q$  надлежит подставить заряд электрона  $q_э$ , а вместо  $v$  его выражение из формулы (2-9). Произведя подстановки и сократив  $E$ , получим

$$\gamma_v = \frac{nl}{2m v_T} q_э^2. \quad (2-10)$$

Таким образом, удельная объемная электропроводность пропорциональна концентрации электронов и длине их свободного пробега. Отметим, что электропроводность не зависит от напряженности электрического поля  $E$ .

## Сверхпроводимость

При понижении температуры тепловые колебания узлов решетки становятся менее интенсивными и электропроводность металлов возрастает. Можно было бы ожидать, что при охлаждении до абсолютного нуля электропроводность будет непрерывно увеличиваться, стремясь к исключительно большой величине, обусловленной лишь столкновениями электронов с примесями.

Однако, как было обнаружено, при охлаждении, например, ртути уже при температуре  $T_c = 4,12^\circ \text{K}$  ее электропроводность скачком возрастает до бесконечности, т. е. удельное сопротивление падает до нуля. Это состояние было названо сверхпроводимостью, а температура

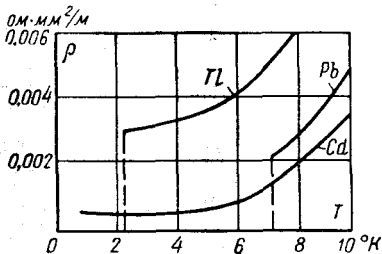


Рис. 2-3. Зависимость удельного сопротивления некоторых металлов от температуры вблизи абсолютного нуля

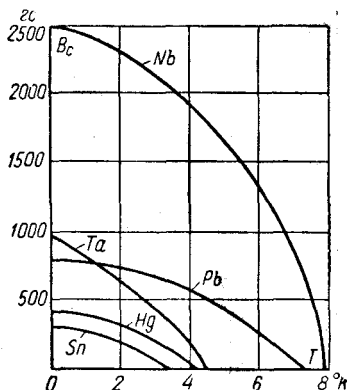


Рис. 2-4. Зависимость магнитной индукции  $B_c$  от температуры для металлов-сверхпроводников

$T_c$  — критической. Впоследствии появление сверхпроводимости при глубоком охлаждении было установлено у ряда других веществ (рис. 2-3), и притом не только чистых металлов, но и сплавов и химических соединений. В настоящее время известно уже около 320 сверхпроводящих соединений.

Опыты показывают, что при воздействии магнитного поля значения  $T_c$  заметно снижаются (рис. 2-4). Наоборот, если при данной температуре (слегка ниже  $T_c$ ) материал находится в состоянии сверхпроводимости, то под воздействием достаточно сильного магнитного поля он переходит в состояние проводимости.

Однако сверхпроводник может перейти в состояние проводника (при неизменной температуре) не только при наложении внешнего магнитного поля. Указанный переход может произойти и при пропускании через сверхпроводник электрического тока, если величина тока достигнет такого значения, которое вызовет образование магнитного поля с индукцией, способной разрушить

состояние сверхпроводимости при данной температуре. В последние годы были найдены соединения с относительно высокой температурой  $T_c$ . Примером может служить станнат ниобия  $Nb_3Sn$ , имеющий наиболее высокую известную в настоящее время критическую температуру без наложения магнитного поля ( $T_c = 18^\circ K$ ); при воздействии магнитного поля с индукцией 16 000 гс величина  $T_c$  составляет  $4,2^\circ K$ .

### 2-3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

Под слабыми полями обычно подразумевают такие поля, при которых не возникает ионизации газа.

Все газы, как правило, являются диэлектриками и в слабых полях при нормальных условиях обладают весьма низким значением  $\gamma$ . Небольшая электропроводность газов обусловлена наличием незначительной концентрации заряженных частиц. В нормальных условиях число заряженных частиц (ионов газа или твердых и жидких примесей, находящихся во взвешенном состоянии) в  $1 \text{ см}^3$  атмосферного воздуха не превышает нескольких сотен.

Происхождение носителей заряда в газах обусловлено различными факторами: радиоактивным излучением Земли, радиацией, проникающей из космического пространства и т. п. При поглощении энергии, бомбардирующей частицы, молекула газа теряет электрон и превращается в положительный ион. Высвобождаемый при этом электрон обычно «прилипает» к нейтральной молекуле, образуя отрицательный ион.

Заряженные ионы так же, как и окружающие их молекулы газа, не имеющие электрического заряда, совершают беспорядочные тепловые движения, и вследствие диффузии происходит выравнивание концентрации ионов в газе. При встрече положительных и отрицательных ионов они рекомбинируют. В стационарном случае, когда число ионов не изменяется со временем, между процессами генерации и рекомбинации заряженных частиц устанавливается динамическое равновесие.

При наложении внешнего электрического поля положительные и отрицательные ионы, преодолевая сопротивление трения газа, будут двигаться между электродами со скоростью соответственно:

$$v_+ = \mu_+ E \text{ и } v_- = \mu_- E, \quad (2-11)$$

где  $\mu_+$  и  $\mu_-$  — подвижности положительного и отрицательного ионов.

Экспериментальные значения подвижностей ионов для воздуха и водорода при  $100^\circ C$  имеют следующие значения:  $\mu_+$  равны соответственно 6 и  $1,3 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ ;  $\mu_-$  8 и  $1,8 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ .

Связь между числом положительных ( $n_+$ ) и отрицательных ( $n_-$ ) ионов, имеющих в единице объема газа, и числом ионов, рекомбинирующих в той же единице объема газа за время 1 сек,  $n_p$  имеет вид

$$n_p = \rho n_+ n_- \quad (2-12)$$

Здесь  $\rho$  — так называемый коэффициент рекомбинации данного газа. В стационарном случае  $n_+ = n_- = n$ , так что

$$n_p = \rho n^2.$$

Для единицы объема 1 см<sup>3</sup> единица измерения  $\rho$  см<sup>3</sup>·сек<sup>-1</sup>. Например для воздуха  $\rho = 1,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/сек.

Если напряженность приложенного поля  $E$  очень мала, то скорость  $v$  дрейфа ионов по направлению к электродам будет невелика, а вероятность рекомбинации ионов имеет большую величину.

Плотность тока, протекающего через газ, численно равна заряду, переносимому за 1 сек через 1 см<sup>2</sup> поверхности, перпендикулярной направлению поля  $E$ :

$$j = (n_+ v_+ + n_- v_-) q = nq(v_+ + v_-) \quad (2-13)$$

Подставив в (2-13) значения  $v_+$ ,  $v_-$  и  $n$  из (2-10) и (2-12), получим

$$j = q \sqrt{\frac{n_p}{\rho}} (\mu_+ + \mu_-) E \quad (2-14)$$

Принимая во внимание, что  $j = \gamma_v E$ , получаем выражение для удельной проводимости

$$\gamma_v = q \sqrt{\frac{n_p}{\rho}} (\mu_+ + \mu_-) \quad (2-15)$$

Воспользовавшись приведенными выше значениями характеристик для воздуха, можно показать, что удельная проводимость воздуха в слабых полях составляет около  $10^{-15}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Из равенства (2-14) видно, что при малых значениях напряженности внешнего электрического поля, когда  $n_p$ ,  $\rho$ ,  $\mu_+$  и  $\mu_-$  можно считать постоянными, плотность тока в газе прямо пропорциональна напряженности приложенного поля, т. е. в этих условиях соблюдается закон Ома (участок  $OA$  на рис. 2-5).

Однако при дальнейшем возрастании напряженности поля закон Ома уже не выполняется. Это связано с тем, что с повышением напряженности поля возрастает скорость ионов; вследствие этого резко падает вероятность их рекомбинации. Тогда ионы, образующиеся в газе, будут в большинстве уходить на электроды, не рекомбинируя. Так как число ионов в газе при малых полях

ограничено и не зависит от напряжения, дальнейшее повышение напряжения не вызывает увеличения тока. Плотность тока приобретает значение

$$i = i_{\text{нас}}, \quad (2-16)$$

где  $i_{\text{нас}}$  — плотность так называемого тока насыщения (участок  $AB$  на рис. 2-5). Плотность тока насыщения появляется в воздухе

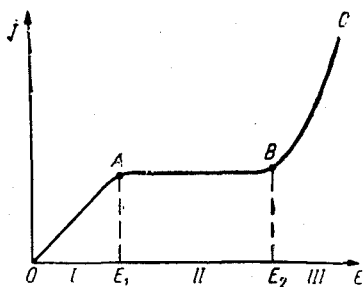


Рис. 2-5. Зависимость плотности тока через газ от напряженности электрического поля (схематически)

заряженных частиц из-за развития ударной ионизации (§ 2-7), и кривая зависимости  $j$  от  $E$  начинает вновь резко возрастать (участок  $BC$  на рис. 2-5).

при очень малых значениях  $E$ . В случае, когда расстояние между электродами равно 1 см, насыщение достигается уже при  $E \approx 5 \cdot 10^{-3}$  в/см.

Значение плотности тока насыщения  $i_{\text{нас}}$  в газах невелико; для тщательно очищенных газов величина  $i_{\text{нас}}$  не превышает  $10^{-20} - 10^{-18}$  а/см<sup>2</sup>.

При дальнейшем повышении  $E$  до значений, приближающихся к электрической прочности  $E_{\text{пр}}$ , возникает возможность возрастания концентрации

#### 2-4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

В кристаллах частицы (атомы, ионы или молекулы), расположенные в узлах решетки, а также примесные атомы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Когда слабо закрепленный атом (ион) получает достаточно большую тепловую энергию, он может переместиться из одного места закрепления в другое. Вероятность таких тепловых перебросов прямо

пропорциональна  $e^{-\frac{\omega_{\text{и}}}{kT}}$ , где  $\omega_{\text{и}}$  — максимум потенциальной энергии «барьера», который разделяет положения 1 и 2 (рис. 2-6).

Если внешние электрические силы отсутствуют (рис. 2-6, пунктирная кривая), наблюдается тепловая диффузия атомов во всех направлениях; вероятность нахождения атомов (ионов) в двух «потенциальных ямах» будет одинакова, и ток в кристалле окажется равным нулю. При наложении внешнего электрического поля  $E$  дополнительные дефекты не создаются (для этого потребовались бы поля порядка нескольких десятков Мв/см), однако глубина одной из ям (потенциальной ямы 1)  $\omega_{\text{и}} - \Delta\omega_{\text{и}}$  станет меньше (рис. 2-6, сплошная кривая), чем глубина другой потен-

циальной ямы  $\omega_n + \Delta\omega_n$ , и будет наблюдаться преимущественное направление движения атомов. Ввиду экспоненциальной зависимости частоты перебросов от глубины потенциальной ямы вероятность перебросов влево и вправо станет неодинаковой. Атом (ион), находящийся в более «мелкой» потенциальной яме 1, будет иметь большую вероятность переброса (в направлении поля или в обратном направлении, в зависимости от знака носителя заряда), чем атом, находящийся в более глубокой потенциальной яме 2. В результате этого будет наблюдаться дрейф (направленный перенос) атомов (ионов) и через вещество будет протекать ток.

Концентрация дефектов по Френкелю и по Шоттки (§ 1-8) зависит от температуры экспоненциально. Поэтому можно было бы ожидать, что в области низких температур проводимость ионных диэлектриков, таких, как галоидные соединения серебра или щелочно-галоидные и щелочноземельно-галоидные кристаллы, должна быть очень незначительной. В этих кристаллах проводимость обусловлена в основном одним видом носителей тока — катионами; естественно предположить, что электропроводность таких кристаллов должна выражаться следующим образом:

$$\gamma_v = Ae^{-\frac{\omega_n}{kT}}, \quad (2-17)$$

где  $A$  — постоянная;

$T$  — абсолютная температура;

$k$  — постоянная Больцмана;

$\omega_n$  — энергия, необходимая для образования и дрейфа иона (катиона).

Если построить зависимость  $\lg \gamma_v$  от величины, обратной абсолютной температуре  $T$ , следовало бы получить наклонную прямую.

Однако на практике такая зависимость не наблюдается. Это связано с тем, что в реальных кристаллах всегда имеются дефекты из-за присутствия примесных ионов, имеющих валентность, отличную от валентности ионов основного вещества. Если в щелочно-галоидных кристаллах типа NaCl содержатся, например, двухвалентные катионные примеси, такие, как Ba, Sr, Ca, Cd и др., то они, как показывают рентгенографические исследования,

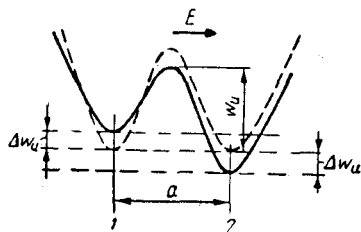


Рис. 2-6. Потенциальная кривая при наличии поля (сплошная линия) и без поля (пунктир); в потенциальных ямах 1 и 2 может находиться ион



входят в кристалл в качестве заместителей, т. е. примесные ионы занимают катионные узлы решетки. Так как при растворении примесей суммарный электрический заряд кристалла должен оставаться равным нулю, при замещении одного катионного узла решетки двухвалентным катионом возникнет катионная вакансия. Следовательно, при низких температурах в кристалле концентрация катионных вакансий, определяющая его удельную проводимость, будет значительно выше, чем концентрация вакансий, образовавшихся из-за тепловых флуктуаций.

В реальных кристаллах может присутствовать большое число различных образом ориентированных зерен. В ряде случаев атомные плоскости двух соседних зерен кристалла могут располагаться под большим углом относительно друг друга и граничная область между ними будет сильно искажена. Вследствие этого энергия активации для перемещения слабо закрепленных атомов (ионов) на границе между зернами будет заметно меньше, чем внутри зерен. Об этом свидетельствует, в частности, тот экспериментальный факт, что удельная проводимость поликристаллических материалов больше, чем монокристаллов. Удельная проводимость (при низких температурах) кристаллов, подвергавшихся большим механическим нагрузкам, сильно возрастает.

Слабо закрепленные в решетке примеси и вакансии, возникшие из-за наличия ионов иной валентности, могут легко мигрировать во внешнем электрическом поле, так как энергия активации, необходимая для их дрейфа, сравнительно низка. Примесями и вакансиями и определяется в основном область так называемой низкотемпературной проводимости кристаллов. Энергия, которая требуется для образования дефекта, значительно больше, чем энергия, необходимая для его дрейфа. Поэтому собственные дефекты, возникающие из-за сильных тепловых флуктуаций в кристалле, определяют проводимость кристалла лишь при температурах, довольно близких к температуре плавления кристалла. Для многих щелочно-галогидных кристаллов эти температуры превышают 500—600° С.

Проводимость полярных кристаллов определяется формулой

$$\gamma_v = A_1 e^{-\frac{\omega_n}{kT}} + A_2 e^{-\frac{\omega_n + \frac{1}{2}\omega_d}{kT}} \quad (2-18)$$

Формула справедлива, когда имеет место один тип проводимости (например, в случае щелочно-галогидных кристаллов). При наличии слабо закрепленных ионов с неодинаковыми энергиями активации следует брать разные значения  $\omega_n$  и  $\omega_d$ , характерные для каждого вида иона. В этом выражении  $\omega_n$  — энергия активации, необходимая для дрейфа слабо закрепленных атомов (ионов) или для дрейфа вакансий;  $\omega_d$  — энергия активации, не-

обходимая для образования дефекта;  $T$  — абсолютная температура. Коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$  слабо зависят от температуры:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \frac{n_1 a^2 \nu'}{kT} q_s^2, \\ A_2 &= \frac{\beta N a^2 \nu'}{kT} q_s^2. \end{aligned} \right\} \quad (2-19)$$

Здесь  $n_1$  и  $N$  — объемные концентрации примесных ионов и число пар ионов кристалла (то и другое — в единице объема);

$a$  — постоянная решетки;  
 $q_s$  — заряд электрона;  
 $\nu'$  — угловая частота колебаний иона, расположенного рядом с вакансией ( $\nu'$  меньше частоты нормальных колебаний в решетке  $\nu$ ).

Коэффициент  $\beta$  определяется выражением

$$\beta = \left( \frac{\nu}{\nu'} \right)^s,$$

где  $s$  — число ионов, смежных с вакансией. Для простой кубической решетки  $\frac{\nu}{\nu'} \approx 2$ ,  $s = 6$  и  $\beta \approx 64$ .

В широком диапазоне температур график зависимости логарифма удельной объемной проводимости  $\gamma_v$  от величины, обратной абсолютной температуре  $T$ , т. е.  $\lg \gamma_v \left( \frac{1}{T} \right)$ , должен состоять из двух прямолинейных участков с различными значениями угла наклона к оси абсцисс (рис. 2-7).

При температуре выше точки излома (точка  $A$ ) проводимость определяется в основном собственными дефектами. Это область 2 высокотемпературной, или собственной, проводимости. Ниже точки излома располагается область 1 низкотемпературной, или примесной (по терминологии Смекаля, «структурно-чувствительной») проводимости; здесь участок более пологий. Для каждого соединения граничной температурой в точке излома следует считать температуру, при которой концентрация собственных дефектов равна концентрации примесей. В отличие от низкотемпературной проводимости, определяемой в основном природой и концентрацией примесей, область 2 собственной

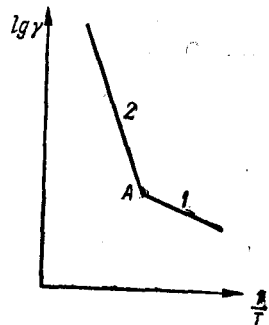


Рис. 2-7. Зависимость удельной объемной проводимости кристаллов от температуры

проводимости не зависит от примесей, хорошо воспроизводится и является физической характеристикой данного соединения.

В качестве иллюстрации в табл. 2-1 приводятся экспериментальные значения  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\omega_n$ ,  $\omega_d$  для щелочно-галогидных кристаллов.

Таблица 2-1

Значения  $A_1$ ,  $\omega_n$ ,  $A_2$  и  $\omega_d$  для щелочно-галогидных кристаллов

| Вещество | $A_1$ | $\omega_n$ , ккал/моль | $A_2$          | $\omega_d$ , ккал/моль |
|----------|-------|------------------------|----------------|------------------------|
| LiF      | —     | —                      | $4 \cdot 10^7$ | 50,7                   |
| LiCl     | 2     | 13,6                   | $1 \cdot 10^6$ | 32,6                   |
| LiBr     | 2     | 12,8                   | $5 \cdot 10^5$ | 28,0                   |
| LiJ      | 0,2   | 8,4                    | $2 \cdot 10^5$ | 21,2                   |
| NaF      | —     | —                      | $2 \cdot 10^6$ | 51,9                   |
| NaCl     | 0,5   | 19,5                   | $5 \cdot 10^5$ | 42,3                   |
| NaBr     | 0,2   | 18,4                   | $2 \cdot 10^5$ | 38,4                   |
| NaJ      | 0,06  | 13,8                   | $1 \cdot 10^4$ | 28,3                   |
| KF       | —     | —                      | $3 \cdot 10^7$ | 54,2                   |
| KCl      | 0,04  | 22,8                   | $1 \cdot 10^6$ | 46,6                   |
| KBr      | 0,01  | 22,4                   | $9 \cdot 10^6$ | 45,4                   |
| KJ       | 0,2   | 19,6                   | $4 \cdot 10^4$ | 37,2                   |
| RbCl     | —     | —                      | $3 \cdot 10^6$ | 48,9                   |
| RbJ      | —     | —                      | $2 \cdot 10^6$ | 46,8                   |

Температура, отвечающая точке излома на графике  $\lg \gamma_v \left( \frac{1}{T} \right)$ , весьма резко зависит от степени чистоты и совершенства (отсутствия дефектных областей) кристаллов. В качестве иллюстрации на рис. 2-8 приведены данные для монокристаллов KCl с различными концентрациями примеси хлористого бария. В последние годы были развиты методы получения весьма чистых щелочно-галогидных кристаллов; излом на графике  $\lg \gamma_v \left( \frac{1}{T} \right)$  для некоторых из них наблюдается при 100—150° С.

По наклону этого графика можно определить энергию активации носителей тока, а также их концентрацию. В щелочно-галогидных кристаллах концентрация равновесных дефектов в области низкотемпературной проводимости определяется выражением

$$n = C e^{-\frac{\omega_n}{kT}}, \quad (2-20)$$

где величина  $C$ , слабо зависящая от температуры, может быть определена экспериментально. Расчету равновесной концентрации посвящен ряд работ.

Концентрация дефектов  $n$  оказывает заметное влияние на электропроводность щелочно-галлоидных кристаллов.

Многие диэлектрики содержат кристаллизационную воду, которая начинает выделяться при нагревании до некоторой, достаточно высокой температуры. Потеря кристаллизационной

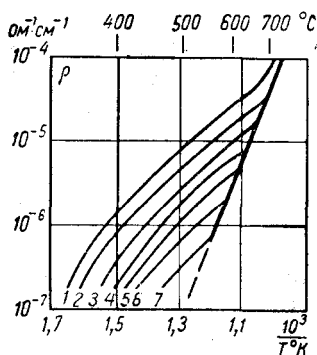


Рис. 2-8. Влияние примеси  $\text{BaCl}_2$  на удельное сопротивление  $\text{KCl}$  (по Витту).

Содержание  $\text{BaCl}_2$  в весовых процентах:

1 — без примеси; 2 —  $1,25 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $1,9 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $3 \cdot 10^{-3}$ ; 5 —  $4,7 \times 10^{-3}$ ; 6 —  $9 \cdot 10^{-3}$ ; 7 —  $14 \cdot 10^{-3}$

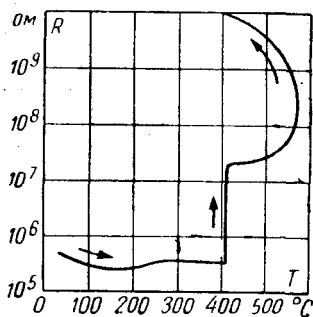


Рис. 2-9. Изменение сопротивления отрезка асбестовой ленты при повышении и последующем понижении температуры (по Б. М. Тареву)

воды может быть связана с резким возрастанием удельного сопротивления (рис. 2-9, где температура потери кристаллизационной воды несколько выше  $400^\circ\text{C}$ ). Потеря кристаллизационной воды сопровождается существенным изменением физико-механических свойств материала; так, у асбеста и слюды при этом наблюдаются изменение внешнего вида, снижение механической прочности и гибкости и т. п.

В сравнительно редких случаях электроизоляционные материалы при нормальной температуре обладают также и электронной электропроводностью. Чисто электронный характер электропроводности обнаружен у титанатов ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ).

При значительном повышении напряженности электрического поля (в «предпробивной» области), помимо обычной ионной электропроводности, появляется добавочная электронная электропроводность.

## 2-5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

В твердых аморфных диэлектриках при нормальной температуре преобладает ионная электропроводность. Этот вид электропроводности характерен для смол, лаковых пленок, компаундов, стекол и т. п. У керамических материалов, содержащих наряду с кристаллической фазой также и аморфную (стекловидную) фазу, электропроводность в основном определяется последней и тоже имеет ионный характер.

Диэлектрики, у которых имеет место ионная электропроводность, должны подвергаться электролизу, но он выражен в них менее заметно, чем в электролитах, из-за высокого удельного сопротивления материала; электролиз в диэлектриках более отчетливо может наблюдаться при повышенных температурах, когда удельное сопротивление вещества понижено. Например, в стекле, нагретом для уменьшения вязкости и повышения проводимости, у катода образуются характерные отложения (дендриты), входящих в состав стекла металлов, чаще всего натрия. Образование дендритов наблюдается также и в щелочно-галогидных кристаллах (например, в LiF) при длительном пропускании постоянного тока при повышенных температурах.

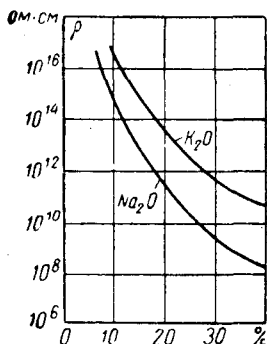


Рис. 2-10. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho$  двухкомпонентных стекол систем  $SiO_2-Na_2O$  и  $SiO_2-K_2O$  от состава (по Фульда). По оси абсцисс отложено весовое содержание щелочного оксида в весовых процентах; остальное —  $SiO_2$ .

Электропроводность стекла зависит от его химического состава. Чистое кварцевое стекло (содержание  $SiO_2$  100%) обладает высоким удельным сопротивлением  $\rho$  порядка  $10^{16}$  Ом·см при  $200^\circ C$ . Наличие других оксидов ухудшает электроизоляционные свойства силикатного стекла; особо резко сказывается на уменьшении  $\rho$  введение оксидов щелочных металлов, что отчасти объясняется малым размером ионов щелочных металлов и соответственно их высокой подвижностью. Из двух практически наиболее важных щелочных металлов ион натрия, имеющий меньший размер, более подвижен, чем ион калия; поэтому с точки зрения уменьшения удельного сопротивления присутствие в составе силикатного стекла натрия более вредно, чем калия (рис. 2-01). Введение в состав щелочного стекла тяжелых оксидов (например,  $BaO$ ,  $PbO$ ) повышает  $\rho$  стекла.

При одновременном присутствии двух различных щелочных оксидов в составе стекла электроизоляционные свойства его

могут быть значительно выше, чем при наличии только одного щелочного окисла в количестве, равном суммарному содержанию двух окислов (явление, названное Г. И. Скандави нейтрализационным эффектом). Более того, иногда оказывается возможным улучшить электроизоляционные свойства щелочного стекла добавлением другого щелочного окисла, даже и не уменьшая содержания ранее имевшегося в стекле щелочного окисла (эффект подавления). Нейтрализационный эффект повышения удельного сопротивления у К-Ли-стекло выражен значительно более сильно, чем у К-На- или На-Ли-стекло (рис. 2-11). При подборе оптимальных составов возможно получение стекол с высокими электроизоляционными свойствами, несмотря на значительное содержание щелочных окислов; такие стекла технологически более удобны, так как у них температура размягчения относительно невысока, а зависимость вязкости от температуры сравнительно пологая.

Еще чаще случаи, когда молекулы основного вещества диэлектрика не обладают способностью легко ионизироваться, но ионная электропроводность имеет место за счет практически неизбежно присутствующих в диэлектрике загрязнений — примесей влаги, солей, щелочей, кислот и т. п. Даже весьма малые, иногда с трудом обнаруживаемые химическим анализом примеси способны заметно влиять на проводимость вещества.

С ростом температуры электропроводность аморфных диэлектриков увеличивается по показательному закону. Поэтому сопротивление изоляции при повышении температуры падает, а ток утечки возрастает (рис. 2-12).

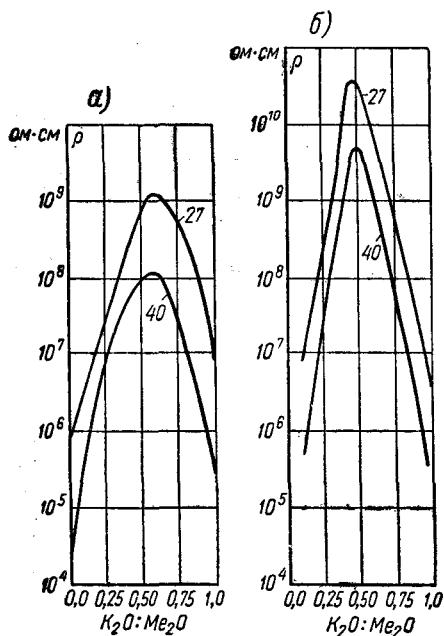


Рис. 2-11. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho$  при температуре  $\pm 150^\circ\text{C}$  от доли содержания  $\text{K}_2\text{O}$  по отношению к суммарному содержанию обоих щелочных окислов для трехкомпонентных стекол систем:  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O}$  (а) и  $\text{SiO}_2\text{—Li}_2\text{O—K}_2\text{O}$  (б) (по О. В. Мазурину и Е. С. Борисовскому). Числа при графиках — суммарное содержание в стекле щелочных окислов, в молекулярных процентах.

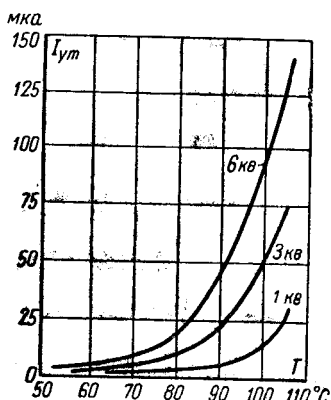
Все диэлектрики в большей или меньшей степени гигроскопичны, т. е. обладают способностью поглощать (впитывать) влагу при смачивании их водой или же при нахождении в воздухе, содержащем водные пары. Присутствие даже малых количеств воды способно значительно уменьшить  $\rho$  диэлектрика. Это объясняется тем, что имеющиеся в воде примеси диссоциируют на ионы, или же присутствие воды, обладающей высокой диэлектрической проницаемостью, может способствовать диссоциации молекул самого диэлектрика.

Таким образом, условия работы электрической изоляции ухудшаются при увлажнении.

Весьма сильно увлажнение влияет на изменение  $\rho$  волокнистых и некоторых других материалов, в которых влага может образовывать сплошные пленки на поверхности волокон — «мостики», пронизывающие весь диэлектрик от одного электрода до другого.

При сушке электрической изоляции сопротивление ее растет вследствие удаления влаги. Поэтому при нагревании  $\rho$  увлажненного материала сперва может расти и только после удаления значительной части влаги начнется снижение  $\rho$ .

Рис. 2-12. Зависимости тока утечки через изоляцию тягового электродвигателя от температуры при различных значениях испытательного напряжения постоянного тока (по Одоку и Сулейману)



При быстром снятии обратного хода кривой, когда высушенный материал не успевает впитывать влагу, получаем значительно более высокие значения  $\rho$  при низких температурах (рис. 2-13).

Если к образцу диэлектрика приложить постоянное напряжение, можно заметить постепенное спадание тока с течением времени; ток будет асимптотически приближаться к некоторой установившейся величине. Таким образом, проводимость диэлектрика со временем будет уменьшаться. На рис. 2-14 показано спадание проводимости  $\gamma$  для кристалла бромистого калия при двух различных температурах; как видно, при более низкой температуре спадание более быстрое. Изменение проводимости от времени связано с влиянием образования объемных зарядов, с процессами электролиза в диэлектрике и другими причинами.

На величину удельного сопротивления оказывают влияние геометрические размеры образца, если эти размеры изменяются

в широких пределах. Так, тонкие пленки (или нити) по свойствам существенно отличаются от тех же материалов в толстых, массивных образцах.

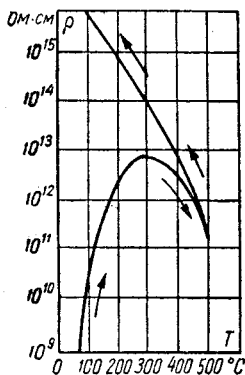


Рис. 2-13. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho$  бентонитовой пленки от температуры при нагревании и охлаждении образца (по Б. М. Тарееву)

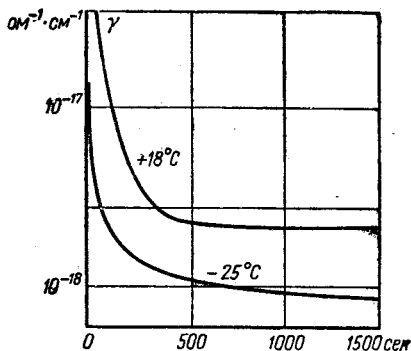


Рис. 2-14. Температурная зависимость электропроводности монокристалла  $KBr$  при  $18^\circ C$  и при  $-25^\circ C$ . (Измерения проводились в вакууме; по Б. Н. Мацонашвили)

## 2-6. СОСТАВ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Установление вида электропроводности (электронная, ионная или же смешанная), а также знака и химического состава ионов в случае ионной электропроводности представляет значительный интерес.

Эта задача может быть решена по методу, предложенному Тубандтом. Рассмотрим схему опыта, поставленного им при изучении электропроводности иодистого серебра.

Из порошка  $AgI$  были отпрессованы три таблетки, которые плотно складывались друг с другом и помещались между платиновым катодом и серебряным анодом (рис. 2-15). Перед опытом тщательно взвешивались первая и третья таблетки вместе с соответствующими электродами, а также вторая таблетка. Затем через систему длительно пропускался постоянный ток, после чего проводилось новое взвешивание. Если ток в исследуемом веществе обусловлен движением положительных ионов, то ионы из первой таблетки будут переходить в третью, при этом вес первой таблетки будет уменьшаться, а третьей — возрастать. Если ток обусловлен движением отрицательных ионов, то, наоборот, ионы будут переходить из третьей таблетки в первую и вес



третьей таблетки будет убывать, а первой — возрастать. В обоих случаях вес второй таблетки останется неизменным. При чисто ионной электропроводности увеличение веса одной из таблеток (в пределах ошибок измерения) в точности должно соответствовать уменьшению веса другой таблетки. В случае электронной электропроводности веса всех таблеток останутся неизменными. Для  $\text{AgJ}$  наблюдалось выполнение закона Фарадея, т. е. существовала пропорциональность между массой выделившегося при электролизе вещества (серебра) и количеством электричества, прошедшим через систему. Таким образом, из этих опытов можно было установить, что электропроводность  $\text{AgJ}$  ионная и что носителями тока являются только положительные ионы серебра.

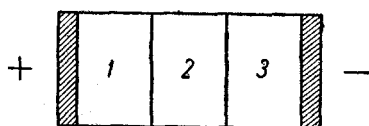


Рис. 2-15. Схема опыта Тубандта.  
1, 2 и 3 — таблетки из  $\text{AgJ}$ ; анод (+) —  $\text{Ag}$ , катод (-) —  $\text{Pt}$

Обычно с целью получения заметного изменения веса первой и третьей таблеток необходимо пропускать большие количества электричества, для чего приходится заметно повышать температуру исследуемых образцов. При этом, однако, возникают трудности, связанные с приэлектродными явлениями, в частности с образованием дендритов. В этом случае, как и в случае электропроводности, когда носителями тока являются ионы обоих знаков, метод проверки закона Фарадея остается тем же, но схема опыта несколько усложняется.

В табл. 2-2 приведены значения чисел переноса  $t_+$  и  $t_-$  для различных кристаллов. Значения  $t_+$  и  $t_-$  показывают долю тока,

Таблица 2-2

Числа переноса для различных диэлектриков

| Вещество                     | Температура, °C | $t_+$ | $t_-$ | Вещество      | Температура, °C | $t_+$ | $t_-$ |
|------------------------------|-----------------|-------|-------|---------------|-----------------|-------|-------|
| $\text{AgCl}$                | 200—350         | 1,00  | 0,00  | $\text{NaF}$  | 500             | 1,00  | 0,00  |
| $\text{AgBr}$                | 200—300         | 1,00  | 0,00  |               | 550             | 0,996 | 0,004 |
| $\alpha\text{-AgJ}$          | 150—400         | 1,00  | 0,00  |               | 600             | 0,916 | 0,084 |
| $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ | 180—450         | 1,00  | 0,00  |               | 625             | 0,861 | 0,139 |
| $\text{BaCl}_2$              | 400—700         | 0,00  | 1,00  | $\text{NaCl}$ | 425             | 1,00  | 0,00  |
| $\text{BaBr}_2$              | 350—450         | 0,00  | 1,00  |               | 510             | 0,981 | 0,019 |
| $\text{BaF}_2$               | 350—450         | 0,00  | 1,00  |               | 600             | 0,946 | 0,056 |
| $\text{PbCl}_2$              | 200—425         | 0,00  | 1,00  |               | 625             | 0,929 | 0,071 |
| $\text{PbF}_2$               | 200             | 0,00  | 1,00  | $\text{KCl}$  | 435             | 0,956 | 0,044 |
| $\text{PbBr}_2$              | 200—365         | 0,00  | 1,00  |               | 500             | 0,941 | 0,059 |
| $\text{PbI}_2$               | 290             | 0,67  | 0,33  |               | 550             | 0,917 | 0,083 |
|                              |                 |       |       |               | 600             | 0,880 | 0,116 |

обусловленную катионами и анионами соответственно. Из таблицы видно, что вклад анионов в проводимость у щелочно-галлоидных кристаллов становится заметным лишь при температурах, близких к температуре плавления кристаллов. Видно также, что у многих ионных кристаллов в широком температурном интервале проводимость обусловлена в основном одним типом носителей зарядов (катионами).

Как правило, ток переносится в основном ионами, имеющими при одинаковом заряде меньшие размеры (катионы в случае щелочно-галлоидных кристаллов), или же ионами, имеющими при близких размерах меньший заряд (анионы в случае галоидов бария). Это же справедливо и для стекол. При изучении электропроводности керамических материалов — стеатита, муллитовой керамики и ультрафарфора — при повышенных температурах с помощью описанного метода было установлено, что при температурах ниже 500—600°С электропроводность указанных керамических материалов обусловлена ионами натрия. Образцы имели форму дисков толщиной 1—1,5 мм, температура составляла 750°С; напряжение на образце было постоянным и составляло около 4 кв; применялись платиновые электроды. Было установлено, что при прохождении около 20—30 к электричества через поликристаллические образцы значение тока падало примерно в 50 раз. При этом вес исследуемых образцов (первого и третьего по схеме, приведенной на рис. 2-15) заметно изменялся: на 0,16% для стеатита, на 0,42% для муллита и на 1,45% для ультрафарфора.

В пределах ошибок измерения уменьшение веса первого образца равнялось увеличению веса третьего образца. При этом было установлено, что вес второго образца тоже уменьшается. Это может иметь место только тогда, когда в процессе прохождения постоянного электрического тока наблюдается удаление тех или иных ионов. Химический анализ образцов показал, что при пропускании электричества (до 30 к) содержание щелочных окислов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  несколько уменьшается. Это вызвано электроочисткой керамики, что подтверждается возрастанием удельного сопротивления образцов по сравнению с первоначальным на 2—4 порядка.

При дальнейшем пропускании тока веса образцов не изменялись. Это указывает на то, что природа проводимости керамики после электроочистки становится иной и приобретает в основном электронный характер.

Анализ образцов, через которые после электроочистки пропусклось еще около 30 к электричества, показал, что содержание щелочных металлов в них остается еще достаточно высоким (в ультрафарфоре, например, 0,31% щелочных окислов).

Этот результат объясняется тем, что ионы щелочных металлов, участвующие в проводимости керамики, находятся в двух энергетических состояниях: часть их закреплена сильно и не вносит сколько-нибудь заметного вклада в проводимость, а другая часть слабо закреплена и определяет величину ионной проводимости.

## 2-7. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Электропроводность газов при нормальных температуре и давлении в слабых электрических полях весьма мала и определяется небольшим числом (в единице объема) свободных заряженных частиц, всегда присутствующих в газе. Эти частицы — положительные и отрицательные ионы и электроны — появляются вследствие ионизации атомов или молекул газа (см. § 2-3).

Одновременно с ионизацией газа происходят и процессы деионизации (рекомбинации), вызываемые нейтрализацией заряженных частиц и их диффузией.

Заряженные частицы нейтрализуются при соприкосновении с электродами, а также путем рекомбинации. Число рекомбинаций в единице объема за единицу времени пропорционально концентрации положительных ионов  $n_+$  и отрицательных  $n_-$  ионов или электронов и составляет  $\rho n_+ n_-$ , где  $\rho$  — коэффициент рекомбинации.

Коэффициент рекомбинации электронов с положительными ионами примерно в тысячу раз меньше, чем коэффициент рекомбинации положительных и отрицательных ионов.

В области низких давлений  $\rho$  растет пропорционально давлению, а при больших давлениях коэффициент  $\rho$  уменьшается с увеличением давления. Коэффициент рекомбинации изменяется с температурой:

$$\rho = 7 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}} T_{\text{и}}^{1/2} T_{\text{г}}^{-3}, \quad (2-21)$$

где  $\lambda = f(T)$  — длина свободного пробега отрицательных ионов;

$M_+$  и  $M_-$  — молекулярные веса заряженных частиц;

$T_{\text{и}}$  и  $T_{\text{г}}$  — температуры ионов и газа.

В электрическом поле скорости ионов увеличиваются и превышают среднюю скорость хаотического движения, поэтому температура ионного газа превышает температуру неионизированного газа. Вследствие этого коэффициент  $\rho$  возрастает с увеличением напряженности поля.

Если в области слабых полей напряженность  $E$  начинает увеличиваться, то скорость упорядоченного движения заряженных

частиц возрастает, и плотность тока  $j$  растет пропорционально напряженности  $E$  [см. область I на рис. 2-5 и формулу (2-14)]. Эта формула выражает закон Ома. Величина удельной объемной электропроводности для воздуха при этом имеет величину порядка  $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

При дальнейшем увеличении напряженности поля появляется область насыщения (область II на рис. 2-5). Значение тока ограничено мощностью ионизатора и не зависит от приложенного напряжения. Если пренебречь рекомбинацией, то плотность тока насыщения можно определить по формуле

$$j_{\text{нас}} = Nqd, \quad (2-22)$$

где  $d$  — расстояние между электродами. Величина тока насыщения при  $d = 1 \text{ см}$  составляет для воздуха примерно  $6,4 \cdot 10^{-19} \text{ а/см}^2$ . В условиях насыщения газ является хорошим диэлектриком.

Попытаемся оценить напряженность поля  $E_{\text{нас}}$ , при которой наступает насыщение тока в газах. Насыщение наступает тогда, когда время пробега иона между электродами становится малым по сравнению со временем, необходимым для рекомбинации. Время рекомбинации ионов в воздухе составляет приблизительно 500 сек. Если среднее время пробега иона от электрода до электрода  $t_n = \frac{d}{v_n}$ , где  $v_n = \mu E_1$  — средняя скорость упорядоченного движения иона, то напряженность поля, при которой наступает насыщение,

$$E_1 = \frac{d}{\mu t_n}. \quad (2-23)$$

Положив, что при  $t_n = 150 \text{ сек}$  рекомбинация не успевает заметно развиваться, при  $d = 1 \text{ см}$  и  $\mu = 1,3 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  находим  $E_1 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ в/см}$ . Насыщение в легких газах (водород, гелий) наступает при более низких напряженностях, так как подвижность ионов в легких газах больше.

Область III (см. рис. 2-5) соответствует так называемому самостоятельному разряду; ее начало для воздуха соответствует напряженности внешнего поля  $E_2 \approx 30 \text{ кв/см}$ . Самостоятельный разряд характеризуется резким увеличением тока за счет лавинообразного нарастания числа заряженных частиц, т. е. ударной ионизации. Если внешнее сопротивление цепи таково, что ток не может достигнуть очень больших значений, развитие разряда останавливается на стадии так называемого тлеющего разряда. При уменьшении внешнего сопротивления катод нагреется настолько, что начнется заметная термоэлектронная эмиссия катода, ток в цепи разряда возрастает. При некоторой плотности тока устанавливается дуговой разряд (электрическая дуга).

Плотность тока, возникающего при явлениях ударной ионизации и эмиссии электронов из катода под влиянием ионной бомбардировки, можно определить, пользуясь теорией Таунсенда. За счет энергии поля происходит ударная ионизация электронами, характеризуемая коэффициентом ионизации  $\alpha$ ; он равен числу электронов, а следовательно и числу положительных ионов, т. е. числу пар ионов, образующихся в результате ударной ионизации от одного электрона на пути 1 см. Положительные ионы также производят ионизацию газа, которая характеризуется коэффициентом ионизации  $\beta$ . Под влиянием положительных ионов, бомбардирующих катод, происходит поверхностная ионизация на катоде. Этот процесс характеризуется коэффициентом  $\gamma$ , который равен числу электронов, освобождаемых с катода одним ионом. Было показано, что коэффициент  $\beta$  по сравнению с  $\alpha$  весьма незначителен, и им можно пренебречь.

Теория Таунсенда исходит из того, что в однородном поле с 1 см<sup>2</sup> площади катода посторонним ионизатором в 1 сек освобождается  $n_0$  электронов. Вследствие ударной ионизации через 1 см<sup>2</sup> площади поперечного сечения пройдет  $n$  электронов. Число ионизирующих столкновений, испытанное  $n$  электронами на пути  $dx$ , составит

$$dn = \alpha n dx, \quad (2-24)$$

откуда

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^x \alpha dx \text{ или } n = n_0 e^{\alpha x};$$

число электронов у анода

$$n_a = n_0 e^{\alpha d}. \quad (2-25)$$

Число ионизаций между электродами равно

$$n - n_0 = n_0 (e^{\alpha d} - 1). \quad (2-26)$$

Иными словами, число электронов, образующихся между электродами только за счет ударной ионизации, равно

$$n_0 (e^{\alpha d} - 1). \quad (2-27)$$

Учтем теперь эффект поверхностной ионизации. Поверхностная ионизация положительными ионами и внешним ионизатором дает число электронов с 1 см<sup>2</sup> катода (плотность электронной эмиссии), равное  $n_1$ . Число положительных ионов, образующихся между электродами при эмиссии катодом  $n_1$  электронов, определяется по формуле (2-26):  $n_1 (e^{\alpha d} - 1)$ . Из катода эти ионы освобождают

$$\gamma n_1 (e^{\alpha d} - 1). \quad (2-28)$$

электронов, где  $\gamma$  — коэффициент поверхностной ионизации положительными ионами.

Общее число электронов, испускаемых в 1 сек с 1 см<sup>2</sup> поверхности катода (с учетом поверхностной ионизации  $n_0$  за счет внешнего ионизатора) определится из уравнения

$$n_1 = n_0 + \gamma n_1 (e^{\alpha d} - 1); \quad (2-29)$$

отсюда

$$n_1 = \frac{n_0}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2-30)$$

Согласно (2-25) до анода доходит

$$n_a = n_1 e^{\alpha d} = \frac{n_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2-31)$$

Для плотности тока, обозначив  $j_0 = n_0 q_0$  (где  $q_0$  — заряд электрона) получим

$$j = j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2-32)$$

Лёб сделал расчет, в котором учел фотоионизацию на катоде и поглощение излучения газом. В таком случае коэффициент  $\gamma$  будет связан с поверхностной ионизацией ионами и фотоионизацией. С учетом коэффициента поглощения излучения  $\mu$  в газе получим плотность тока

$$j = j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma [e^{(\alpha - \mu) d} - 1]}. \quad (2-33)$$

Экспериментальные исследования показывают, что в сильных полях потоки электронов и ионов не охватывают всей площади электродов, а развиваются в виде узких ветвистых каналов. Имеются и другие расхождения с экспериментально наблюдаемыми явлениями. Поэтому выражение для плотности тока (2-32) является приближенным.

Тем не менее из него можно сделать правильный вывод, что плотность тока, обусловленного развитием ионизации, должна возрастать с увеличением расстояния  $d$  между электродами; это находит подтверждение на практике.

В сильно разреженных газах ионизационные процессы играют второстепенную роль. Длина свободного пробега электронов в этих условиях достигает нескольких километров и поэтому концентрация заряженных частиц, появившихся вследствие ионизации, чрезвычайно мала. Электропроводность обязана в основном эмиссии с катода под действием внешнего электрического поля.

Объяснение физической картины явления вырывания электронов электрическим полем из катода было дано на основе квантовой теории. Величина плотности тока при низком давлении газа за счет вырывания электронов из катода определяется по этой теории формулой

$$j = aE^2 e^{-\frac{b}{E}}, \quad (2-34)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, зависящие от материала катода.

При данном материале катода и его размерах плотность тока зависит только от напряженности электрического поля. Величина тока в вакууме в большей степени зависит от чистоты обработки поверхности. При шероховатой поверхности напряженность местного поля может в несколько сотен раз превышать среднюю напряженность поля. Тщательная полировка поверхности электродов, а также нанесение покрытий из хорошо полирующихся материалов, например из хрома, уменьшает эффект неровности поверхности и значение плотности тока, а следовательно, и электропроводности. При этом повышается также средняя напряженность, при которой еще нет разряда в вакууме.

Постоянные  $a$  и  $b$ , входящие в формулу (2-34), зависят от величины работы выхода электронов. Поэтому покрытие катода слоем металла, имеющего малую работу выхода, например цезием, барием, значительно облегчает эмиссию из катода. Материал анода также оказывает влияние на величину тока в газах. С увеличением расстояния между электродами ток при той же напряженности поля возрастает. Результаты исследований привели к заключению, что в образовании тока при низких давлениях участвуют положительные ионы, выбиваемые электронной бомбардировкой из анода. В свою очередь, положительные ионы, бомбардируя катод, увеличивают эмиссию электронов. Вторичная эмиссия электронов и ионов приводит к усилению тока в сильно разреженном газе.

## 2-8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Электропроводность жидких диэлектриков в значительной степени определяется наличием газообразных, жидких и твердых примесей. Под действием электрического поля в жидкости происходит перераспределение примесных частиц. Это усиливает степень неоднородности поля в жидкости и приводит к возникновению вторичных процессов: образованию проводящих мостиков из твердых частиц или пузырьков газа, проводящих каналов и т. д.

В жидкостях технической очистки при малых напряженностях поля ток растет пропорционально напряжению, подобно тому, как это происходит в газах (см. область  $I$  на рис. 2-5). В области  $I$  выполняется закон Ома. В тщательно очищенных жидкостях при  $E = E_1$  появляется затем область насыщения тока.

Начиная с некоторой напряженности поля  $E = E_2$  в жидких диэлектриках обнаруживается экспоненциальное возрастание тока; плотность тока  $j$  возрастает с увеличением напряженности  $E$  по закону

$$j = j_0 e^{cE}, \quad (2-35)$$

где  $c$  — постоянная величина;

$j_0$  — значение плотности тока при  $E_2$ .

Рост тока в сильных полях может быть обусловлен увеличением подвижности ионов, увеличением степени диссоциации, наложением электронного тока, связанного с холодной эмиссией, из катода и, наконец, возникновением ударной ионизации.

При исследованиях электропроводности жидких диэлектриков участок насыщения обычно не обнаруживается; в зависимости тока от напряженности поля наблюдается только резкий изгиб (рис. 2-16). При напряженностях поля  $E$  ниже некоторой критической  $E_2$  наклон кривой много меньше, чем при  $E > E_2$ . Так, для ксилола коэффициент  $c$  в формуле (2-35) в сильных полях в 3,5 раза больше, чем в области полей с напряженностями, меньшими  $E_2$ .

Величина граничной напряженности поля  $E_2$  зависит от состава жидкости и степени ее загрязнения примесями (табл. 2-3)

Таблица 2-3

Значения напряженности поля  $E_2$  для некоторых жидких диэлектриков

| Наименование                | $E_2$ , кв/см | Примечание                        |
|-----------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Минеральное масло . . . . . | 80—90         | По Никурадзе                      |
| Хлорбензол . . . . .        | 85—100        | То же                             |
|                             | 110           | По А. Ф. Вальтеру и<br>Л. Д. Инге |
| Толуол . . . . .            | 110—120       | По Никурадзе                      |
| Ксилол . . . . .            | 210           | По А. Ф. Вальтеру и<br>Л. Д. Инге |
| Гептан . . . . .            | 110           | То же                             |

Если возрастание тока в области  $E < E_0$  можно объяснить увеличением подвижности ионов, то во второй области  $E > E_0$ , по-видимому, возникает ударная ионизация электронами, входящими в жидкость из катода и оторванными от молекул.



Измерение токов проводимости в *n*-гексане на импульсах длительностью  $10^{-2}$ — $10^{-6}$  сек показывает, что в полях до  $E = 1250$  кв/см изменение токов проводимости не указывает на наличие процессов ударной ионизации и только в более сильных полях предполагается начало развития указанных процессов.

В особо тщательно очищенных химически простых жидкостях при увеличении напряженности поля свыше 100 кв/см также наблюдается экспоненциальный рост тока в большом интервале напряженностей, начиная с  $E = E_2$  (рис. 2-17). Из этих результатов следует, что с увеличением расстояния между электродами кри-

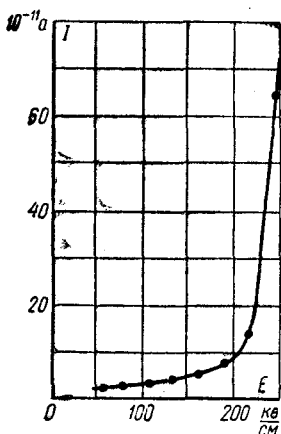


Рис. 2-16. Зависимость тока от напряженности поля для очищенного ксилола.

Расстояние между электродами из нержавеющей стали  $d = 0,37$  мм

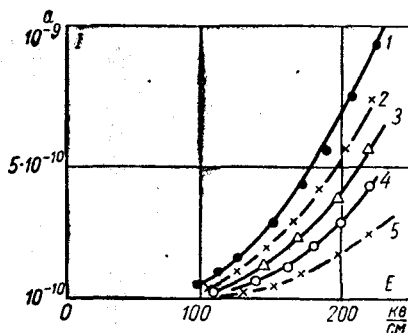


Рис. 2-17. Зависимость тока от напряженности поля для тщательно очищенного *n*-гексана.

Расстояния между электродами: 1—420 мк; 2—320 мк; 3—250 мк; 4—125 мк; 5—55 мк

вые  $I(E)$  сдвигаются вверх и, значит, плотность тока зависит не только от напряженности поля, но и от расстояния между электродами: с уменьшением расстояния плотность тока, а значит, и проводимость падает. Однако весьма тонкие слои жидких диэлектриков при действии на них высокого напряжения обнаруживают повышенную проводимость. Так, пленка трансформаторного масла при толщине более 100 мк является диэлектриком с высоким удельным сопротивлением. При толщинах 20—30 мк пленка проявляет промежуточные свойства — состояние малой проводимости быстро сменяется состоянием высокой проводимости; может наблюдаться искрение и незначительное обугливание масла. При толщине менее 15 мк масляная пленка обладает высокой проводимостью, приближающейся к проводимости металлов.

Вернемся к вопросу о физических явлениях при экспоненциальном возрастании тока для  $E > E_2$ . Согласно теории А. Ф. Вальтера и Л. Д. Инге электропроводность жидких диэлектриков в сильных полях определяется холодной эмиссией электронов из катода и ударной ионизацией.

Плотность тока холодной эмиссии из металла в вакуум возрастает с увеличением напряженности поля  $E_k$  у поверхности катода по условию

$$j_k = aE_k^2 e^{-\frac{b}{E_k}}, \quad (2-36)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, зависящие от работы выхода электронов из металла.

Наличие диэлектрической среды уменьшает работу выхода электронов из металла. Электроны, вышедшие из катода, вызывают в жидкости ударную ионизацию и ток, плотность которого определяется зависимостью

$$j = j_k e^{\alpha d} = aE_k^2 e^{-\frac{b}{E_k}} e^{\alpha d}, \quad (2-37)$$

где  $j_k$  — плотность тока холодной эмиссии;

$E_k$  — напряженность поля у катода;

$d$  — расстояние между электродами;

$\alpha$  — коэффициент ударной ионизации электронами.

Экспериментальные данные согласуются с формулой (2-37).

Таким образом, в жидкостях величина и характер зависимости тока от напряженности поля в сильных полях ( $E \geq E_2$ ) определяется холодной эмиссией электронов из катода и ударной ионизацией.

В резко неоднородных полях и при больших расстояниях между электродами напряженность поля может достигать высоких значений только в ограниченной области около острия. Тогда роль эмиссии электронов из катода не является решающим фактором, а роль ударной ионизации значительно возрастает.

## 2-9. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Твердый диэлектрик согласно представлениям, выдвинутом Я. И. Френкелем, по своим электрическим свойствам близок к сжатому газу. Это, в частности, подтверждается тем, что электрическая прочность сильно сжатых газов близка к прочности кристаллов. Так, электрическая прочность азота при давлении 100 ат достигает 1000 кв/см.

Поэтому следует допустить, что в твердых диэлектриках при воздействии сильных полей возможно развитие ударной ионизации.

Выяснению характера электропроводности были посвящены исследования диэлектриков в тонких слоях.

В твердых диэлектриках толщиной  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  см наблюдается увеличение электрической прочности  $E_{пр}$  с уменьшением толщины. При этом  $E_{пр} > E_0$ , где  $E_0$  — напряженность поля в твердом диэлектрике, при которой начинается ударная ионизация. Следовательно, если

взять твердый диэлектрик малой толщины и приложить к нему такое напряжение  $U$ , чтобы  $E_{пр} < \frac{U}{d} < E_0$ , то

должны наблюдаться токи ударной ионизации. Такие опыты на постоянном напряжении с кристаллами NaCl и KCl были проведены по схеме, представленной на рис. 2-18. В качестве электрода при исследовании кристаллов NaCl был применен раствор NaCl, а при исследовании кристаллов KCl — раствор KCl. Ток,

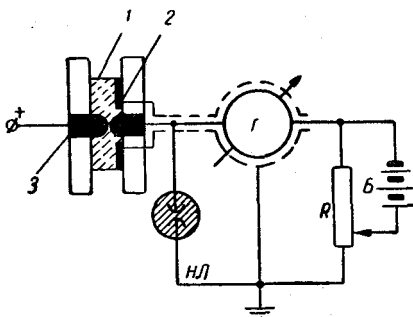


Рис. 2-18. Схема для исследования зависимости  $I(U)$  в кристаллах (по Г. А. Воробьеву, В. А. Кострыгину и Н. П. Кострыгиной).

1 — образец; 2 — охранный электрод; 3 — высоковольтный электрод

идущий через образец, измерялся гальванометром  $Г$ . Помимо этого тока, через гальванометр должен был протекать ток, вызванный возникающей в электролите э. д. с.; для компенсации этого тока включались батарея  $Б$  с потенциометром  $R$ . Для защиты гальванометра в случае пробоя образца была применена неоновая лампа  $НЛ$ .

Измерения начинались с образцов с наибольшей толщиной  $d$ , необходимых для опытов ( $d \approx 20$  мк) и исследовалась зависимость  $I(U)$ . Затем толщина образца уменьшалась и вновь исследовалась зависимость  $I(U)$ . Так на одном образце удавалось исследовать зависимость  $I(U)$  для трех-четырех межэлектродных расстояний. При такой методике исследования удалось избежать разброса значений тока для различных образцов.

На рис. 2-19 представлены зависимости  $i(E)$  для кристаллов NaCl и KCl при различных  $d$ .

По графикам рис. 2-19 построена зависимость  $I = f(d)$  при  $E = \text{const}$  (рис. 2-20).

С увеличением межэлектродного расстояния ток возрастает, как это и следует из теории ударной ионизации. Однако предска-

звьяемая теорией линейная зависимость логарифма тока  $I$  от расстояния  $d$  здесь не выполняется. Причиной этого расхождения

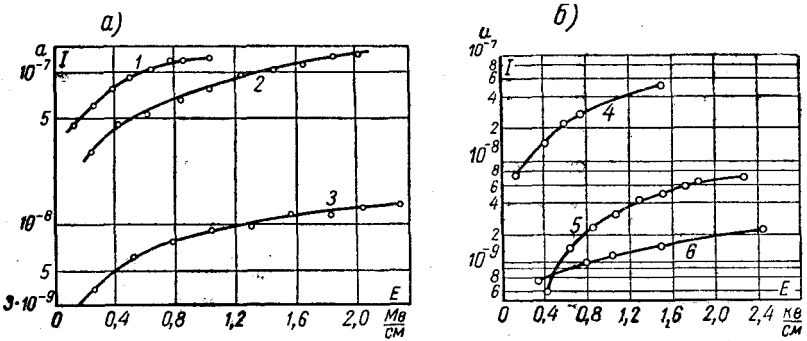


Рис. 2-19. Зависимости тока от напряженности поля для кристаллов: а — KCl; б — NaCl. Расстояния между электродами: 1 — 18,4 мк; 2 — 11,5 мк; 3 — 9,2 мк; 4 — 16,1 мк; 5 — 9,2 мк; 6 — 6,9 мк

является, по-видимому, влияние объемного заряда, обусловленного высоковольтной поляризацией и захватом электронов у катода; этот заряд искажает поле в диэлектрике.

Приведенные зависимости были сняты при однородном поле.

При неоднородном поле, например в случае игольчатых электродов, ударная ионизация захватывает лишь области, расположенные около электродов; по мере удаления от острия напряженность поля убывает, поэтому процесс ионизации упрощается. Нередко ток сопровождается прорастанием канала на некоторую глубину диэлектрика. По данным Н. М. Торбина диаметр канала при испытаниях каменной соли составляет 0,5—2 мк, а плотность тока может достигать  $10^4$  а/см<sup>2</sup>. При столь высокой плотности тока температура в канале может достигать нескольких тысяч градусов, что приводит к разогреванию и плавлению диэлектрика.

В головке канала значение напряженности поля наибольшее, и там может происходить термическая ионизация; имеется вероятность образования фотонов с большой энергией, которые способны

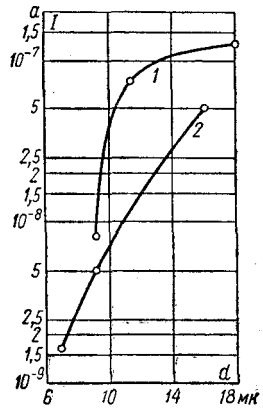


Рис. 2-20. Зависимость тока от толщины кристалла в сильном поле. 1 — KCl при  $E = 1$  Мв/см; 2 — NaCl при  $E = 1,5$  Мв/см

вызывать ионизацию; эти процессы способствуют дальнейшему углублению канала.

В кристаллических диэлектриках при положительном острие наблюдается большое количество разветвлений, расходящихся от основного канала.

Значение тока при сильном поле связано с толщиной диэлектрика и с ее увеличением растет (рис. 2-21).

Ток, протекающий в этой стадии, зависит от строения и состава диэлектрика, возрастая с увеличением его электрической прочности.

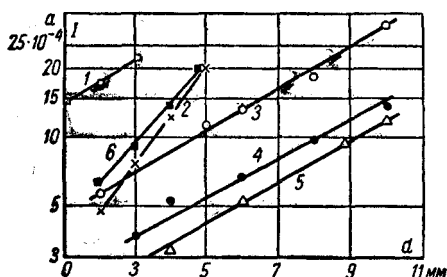


Рис. 2-21. Зависимость тока от толщины диэлектрика при неоднородном сильном поле.

1 — NaCl острие минус; 2 — стекло острие плюс; 3 — NaCl острие плюс; 4 — KCl острие плюс; 5 — KBr острие плюс; 6 — стекло острие минус

Ток в стекле с увеличением толщины возрастает быстрее, чем в щелочно-галогидных кристаллах, а значения тока для NaCl больше, чем для KCl и KBr. Эти факторы указывают на наличие ионизационных процессов, так как с увеличением плотности вещества при одной и той же толщине число ионизационных столкновений электронов увеличивается, что приводит к увеличению тока в диэлектриках с более плотной структурой.

При электродах игла — плоскость канал развивается у острия, а при электродах игла — игла — от обоих электродов. Когда канал достигает противоположного электрода или встречается с каналом, идущим от противоположного электрода, на осциллограмме отмечается резкое нарастание тока и снижение напряжения, характерное для пробоя.

Таким образом, процессы в твердых диэлектриках при толщинах свыше примерно 0,1 мм имеют большую аналогию с процессами, наблюдаемыми в газообразных и жидких диэлектриках при сильных электрических полях.

При сильных электрических полях также наблюдается влияние температуры на электропроводность твердых диэлектриков.

Для щелочно-галогидных кристаллов, согласно Г. А. Андрееву, электропроводность тем выше, чем меньше энергия решетки. Это справедливо не только при низких, но и при высоких температурах.

На рис. 2-22 приведены зависимости тока в кристаллах в сильном поле от энергии решетки при высоких температурах; из этих кривых следует, что кристаллам с меньшей энергией решетки

соответствует больший ток. Зависимость тока от энергии решетки кристаллов NaCl, KCl и KBr прямолинейна. Цифры, обозначающие прямые на графиках, соответствуют шкалам тока с тем же цифровым обозначением.

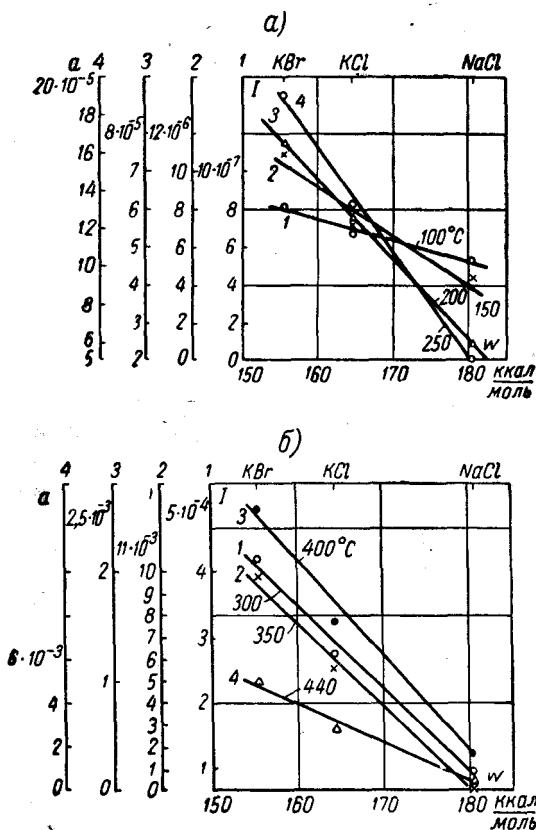


Рис. 2-22. Зависимость тока в кристаллах в сильном поле от энергии решетки для образцов толщиной 0,1 мм для температур: а — от 100 до 250° С; б — от 200 до 440° С (по Г. А. Андрееву)

Электропроводность твердого диэлектрика в сильных полях с ростом температуры возрастает по экспоненциальному закону. Согласно теории пробоя диэлектриков Фрелиха, это рассматривается как следствие электронного процесса. Энергетическое равновесие в диэлектрике устанавливается за счет неупругих столкновений между электронами, находящимися в зоне

проводимости. Взаимодействие электрона с решеткой сопровождается поглощением или выделением им энергии.

Передача энергии от электронов к решетке осуществляется за счет превышения температуры электронов  $T_e$  над температурой решетки  $T_p$ .

При достаточной величине напряженности поля  $E$  электроны, находящиеся в зоне проводимости, накапливают энергию, необходимую для возбуждения и ионизации атомов решетки, что в конце концов приводит к пробое диэлектрика.

При температуре  $T$ , выше некоторой критической  $T_{кр}$ , число электронов в зоне проводимости и на локальных уровнях велико. Взаимодействие их с решеткой происходит более интенсивно. В зоне проводимости диэлектрика количество электронов  $N_1$  возрастает с температурой  $T$  по закону

$$N_1 = C_1 e^{-\frac{\Delta w}{kT}}. \quad (2-38)$$

При напряженности поля  $E$ , заряде электрона  $q_0$  и его эффективной массе  $m^*$  средняя скорость электрона

$$\bar{v} = \frac{q_0 \bar{\tau}_1}{m^*} E, \quad (2-39)$$

где  $\bar{\tau}_1$  — среднее время между столкновениями для электрона зоны проводимости.

Плотность тока

$$j = N_1 q_0 \bar{v} = C_1 \frac{q_0^2 \bar{\tau}_1}{m^*} E e^{-\frac{\Delta w}{kT}}. \quad (2-40)$$

Таким образом, по Фрелиху ток в твердом диэлектрике в сильных полях обусловлен электронной проводимостью, ионной составляющей пренебрегается; проводимость с увеличением температуры возрастает по экспоненциальному закону.

## 2-10. КОЭФФИЦИЕНТЫ УДАРНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

В сильных полях электропроводность диэлектриков, как было показано, определяется преимущественно ионизационными процессами (стр. 119). Для этих процессов существенное значение имеют ионизационные коэффициенты. Для газов — это коэффициент ударной ионизации электронами  $\alpha$  и коэффициент ионизации на катоде  $\gamma$ . Ионизационные коэффициенты зависят от характера диэлектриков, от материала и конфигурации электродов, а также от других факторов.

Для газообразных диэлектриков коэффициент  $\alpha$  связан с напряженностью поля и давлением. Таунсендом, а впоследствии

и другими исследователями был экспериментально оценен коэффициент  $\alpha$ . Бралась пара плоских электродов, и измерялся ток ударной ионизации разряда между электродами. Катод облучался слабым ультрафиолетовым излучением с таким расчетом, чтобы плотность тока с катода не превышала  $10^{-14}$  а/см<sup>2</sup>. В противном случае между электродами в результате ударной ионизации появлялся значительный объемный заряд, который нарушал однородность поля. По измерениям тока между электродами из выражения

$$i = i_0 e^{\alpha d}$$

определялся  $\alpha$ .

На рис. 2-23 представлена зависимость  $\frac{\alpha}{p} \left( \frac{E}{p} \right)$  для воздуха. Эту зависимость трудно аппроксимировать одной формулой. Для отдельных участков кривой, приведенной на рисунке, можно рекомендовать следующие выражения:

1. Участок, где

$$\frac{E}{p} = 20 \div 40 \text{ в/см} \cdot \text{мм рт. ст.}$$

$$\frac{\alpha}{p} = A_1 e^{B_1 \frac{E}{p}}; \quad A_1 = 5,76 \cdot 10^{-7}, \quad B_1 = 0,245.$$

2. Участок, где  $\frac{E}{p} = 44 \div 176 \text{ в/см} \cdot \text{мм рт. ст.}$

$$\frac{\alpha}{p} = A_2 \left( \frac{E}{p} - B_2 \right); \quad A_2 = 1,17 \cdot 10^{-4}, \quad B_2 = 32,2.$$

3. Участок, где  $\frac{E}{p} = 176 \div 200 \text{ в/см} \cdot \text{мм рт. ст.}$  Зависимость  $\frac{\alpha}{p} \left( \frac{E}{p} \right)$  не может быть представлена более или менее простым выражением.

4. Участок, где  $\frac{E}{p} = 200 \div 1000 \text{ в/см} \cdot \text{мм рт. ст.}$

$$\frac{\alpha}{p} = \sqrt{\frac{A_4 E}{p} - B_4}; \quad A_4 = 0,21, \quad B_4 = 3,65.$$

Коэффициент  $\gamma$  определяется также из выражения для тока разряда между плоскими электродами

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)}.$$

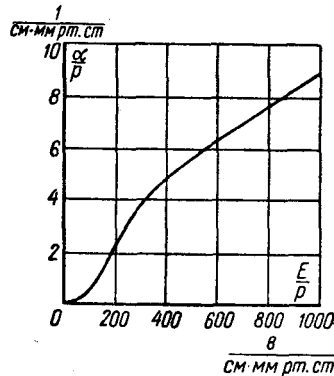


Рис. 2-23. Зависимость  $\frac{\alpha}{p} \left( \frac{E}{p} \right)$  для воздуха



При этом имеют дело с более мощным разрядом, чтобы были значительны  $\gamma$ -процессы.

Величина  $\gamma$  зависит от состояния поверхности катода и его материала. Чем меньше шероховатость катода и чем больше работа выхода электронов для материала катода, тем меньше коэффициент  $\gamma$ .

В табл. 2-4 приведены экспериментально найденные значения коэффициентов  $\gamma$  для некоторых веществ.

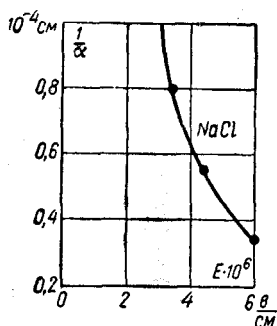


Рис. 2-24. Зависимость  $\frac{1}{\alpha}(E)$  для каменной соли (по А. А. Воробьеву, Г. А. Воробьеву и В. А. Кострыгину)

Определение коэффициента  $\alpha$  для каменной соли было проведено на импульсах длиной около 0,1 мксек.

На графике удобнее откладывать обратную величину  $\frac{1}{\alpha}(E)$ . Эта зависимость (рис. 2-24) удовлетворительно описывается уравнением

$$\lambda_n = \frac{126}{E - 2 \cdot 10^6} \text{ [см]},$$

где  $E$  — измеряется в вольтах на сантиметр.

Значения  $\alpha$  для NaCl на три порядка превосходят значения  $\alpha$  для воздуха при атмосферном давлении. Плотность кристалла NaCl примерно в 2000 раз превосходит плотность воздуха. Коэффициент  $\alpha$  возрастает быстрее, чем плотность диэлектрика.

Для жидких диэлектриков данных о величинах  $\alpha$  не имеется.

Значения коэффициентов  $\gamma$

Таблица 2-4

| Газ<br>Материал катода | Ar   | N <sub>2</sub> | He    | Воздух | N <sub>2</sub> | Ne    |
|------------------------|------|----------------|-------|--------|----------------|-------|
| Al                     | 0,12 | 0,1            | 0,02  | 0,035  | 0,1            | 0,052 |
| Cu                     | 0,06 | 0,05           | —     | 0,025  | 0,065          | —     |
| Fe                     | 0,06 | 0,06           | 0,015 | 0,02   | 0,06           | 0,022 |

## 2-11. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ, СУСПЕНЗИЙ И ВЯЗКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Эмульсии и суспензии принадлежат к коллоидным системам, которые представляют собой тесную смесь двух веществ (фаз), причем одна фаза в виде мелких частиц (капель, зерен, пылинок), т. е. дисперсная фаза, равномерно взвешена в другой фазе—

дисперсионной среде. Из коллоидных систем в электроизоляционной технике наиболее часто встречаются эмульсии (в них обе фазы — жидкости) и суспензии, в которых дисперсная фаза — твердое вещество, а дисперсионная среда — жидкость. Устойчивость эмульсий и суспензий, т. е. способность их длительно сохраняться без оседания на дно сосуда или всплывания на поверхность дисперсной фазы несмотря на разность плотности обеих фаз, объясняется наличием на поверхности частиц дисперсной фазы электрических зарядов. При одноименных зарядах частицы взаимно отталкиваются. Такие заряженные частицы дисперсной фазы и называются молионами; при наложении на коллоидную систему электрического поля молионы приходят в движение; этот процесс именуют электрофорезом. Электрофорез отличается от электролиза тем, что при электрофорезе не образуется новых веществ, а лишь меняется относительная концентрация дисперсной фазы в различных частях объема вещества. Молионная электропроводность наблюдается у некоторых диэлектриков — жидких лаков, увлажненных масел и т. п. На практике явление электрофореза используют для покрытия металлических предметов каучуком и смолами из их суспензий, для обезвоживания различных материалов в электрическом поле и пр.

При нагревании многих аморфных диэлектриков или при смешивании их с растворителями они переходят в вязкое состояние.

Одной из характеристик вязких аморфных диэлектриков, таких, как смолы и компаунды при определенных температурах, а также жидких электроизоляционных материалов является вязкость. Абсолютная, или динамическая, вязкость  $\eta$  характеризуется силой (в динах) сопротивления взаимному перемещению со скоростью 1 см/сек двух параллельных слоев жидкости, расположенных на расстоянии 1 см; силу сопротивления относят к 1 см<sup>2</sup> поверхности слоя. Абсолютная вязкость  $\eta$  измеряется в пуазах (пэ).

Нередко вязкость материалов оценивают с помощью так называемой кинематической вязкости, представляющей собой абсолютную вязкость, отнесенную к единице плотности материала. Известны также условные методы определения вязкости.

Электропроводность рассматриваемых диэлектриков связана с величиной их вязкости.

По закону Стокса движение шара радиуса  $r$  в вязкой среде (жидкость или аморфное вязкое вещество) под действием постоянной силы  $F$  равномерно, и скорость его

$$v = \frac{F}{6\pi r \eta}, \quad (2-41)$$

где  $\eta$  — абсолютная вязкость вещества. Величины, входящие в эту формулу, выражены в абсолютных единицах:  $u$  — в сантиметрах на секунду,  $F$  — в динах,  $\eta$  — в пуазах.

Если ион или молион находится в электрическом поле с напряженностью  $E$ , на него действует сила

$$F = Eq,$$

где  $q$  — заряд иона (или молиона).

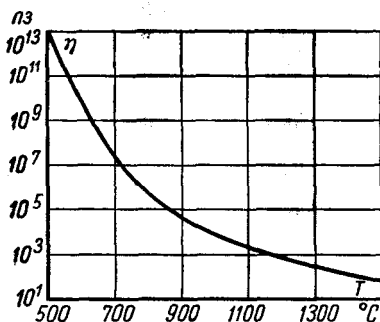
Полагая условно ион (или молион) имеющим шарообразную форму и подставляя в формулу (2-4) значения скорости  $v$  из (2-41), получаем выражение для электропроводности

$$\gamma_v = \frac{q^2}{6\pi r} \cdot \frac{n}{\eta}. \quad (2-42)$$

Вязкость всякого вещества сильно уменьшается при повышении температуры (рис. 2-25), за исключением случаев, когда при нагреве имеют место полимеризация или другие побочные процессы. Для многих материалов связь абсолютной вязкости с температурой хорошо описывается формулой

$$\eta_2 = \eta_1 e^{-c(T_2 - T_1)}, \quad (2-43)$$

Рис. 2-25. Зависимость абсолютной вязкости  $\eta$  от температуры для натриево-алюмосиликатного стекла (по Инглишу)



где  $\eta_1$  — вязкость при температуре  $T_1$ , а  $\eta_2$  — вязкость при температуре  $T_2 > T_1$ ;  $c$  — постоянная.

Понижение вязкости при повышении температуры, как видно из формулы (2-42), должно вести к повышению  $\gamma$  при росте температуры как при ионной, так и при молионной электропроводности. В случае молионной электропроводности величина  $n$  при повышении температуры практически не изменяется, а в случае ионной электропроводности — возрастает (за счет температурной диссоциации молекул), что влияет на изменение  $\gamma$  в ту же сторону. Таким образом, при повышении температуры величина  $\gamma$  большинства диэлектриков должна сильно увеличиваться.

Из формулы (2-42) следует, что для данного вещества с ионным или молионным характером электропроводности при неизменных  $q$  и  $r$ , а также при постоянстве  $n$ , но при изменении температуры или вязкости соблюдается закон Вальдена

$$\gamma_1 \eta = \text{const}. \quad (2-44)$$

Для случая молионной электропроводности формула (2-42) может быть преобразована следующим образом. Молионы заря-

жены до потенциала  $\zeta$  («электрокинетический потенциал» или «дзета-потенциал») по отношению к среде, в которой они взвешены. Величина  $\zeta$  чаще всего порядка нескольких сотых долей вольта; согласно эмпирическому правилу Кёна, чаще всего заряжается положительно та фаза (или молионы, или дисперсионная среда), у которой больше диэлектрическая проницаемость. Величина заряда молиона  $q = C\zeta = r\epsilon\zeta$ , где  $C = r\epsilon$  — емкость молиона;  $r$  — радиус молиона;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. Подставляя это значение в формулу (2-42), получаем выражение для удельной проводимости при молионной электропроводности

$$\gamma_v = \frac{r\epsilon^2\zeta^2n}{6\pi\eta}. \quad (2-45)$$

На рис. 2-26 представлены кривые зависимости удельного объемного сопротивления коллоидной системы — смеси масляно-битумного лака с бензином — от состава смеси и от температуры. Как видно, уже при добавлении весьма малых количеств лака к бензину удельное сопротивление резко уменьшается [за счет возрастания  $n$  в формуле (2-45)]; при дальнейшем увеличении содержания лака величина  $\rho$  переходит через минимум и далее повышается (за счет возрастания  $\eta$  в той же формуле). Удельное объемное сопротивление материалов при повышении температуры снижается во многих случаях из-за уменьшения вязкости.

Проиллюстрируем температурную зависимость удельного объемного сопротивления диэлектриков с ионным характером электропроводности рядом примеров. Так, зависимость  $\rho$  от температуры для стеклоэмали представлена на рис. 2-27, а, а для термопластичной полиэфирной смолы — продукта конденсации этиленгликоля со фталевым ангидридом на рис. 2-27, б. Резкое снижение  $\rho$  при повышении температуры на графиках соответствует размягчению материала, т. е. сильному снижению его вязкости. Другим примером может служить полихлорвинил. Непластифицированный полихлорвинил при подъеме температуры до  $80^\circ\text{C}$  находится в стеклообразном состоянии, структура его при этом меняется мало, а потому и  $\rho$  практически не изменяется (рис. 2-28) во всем температурном интервале до температуры стеклования  $T_c = 80 \div 85^\circ\text{C}$ . У пластифицированного полихлорвинила пологий участок кривой отсутствует, так как во всем

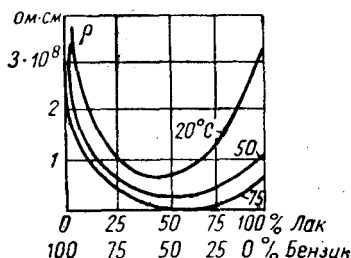


Рис. 2-26. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho$  смесей масляно-битумного лака с бензином от состава смеси и от температуры (по Б. М. Тарееву и В. А. Баеву)

рассматриваемом диапазоне температур материал находится в высокоэластическом состоянии, когда изменение температуры

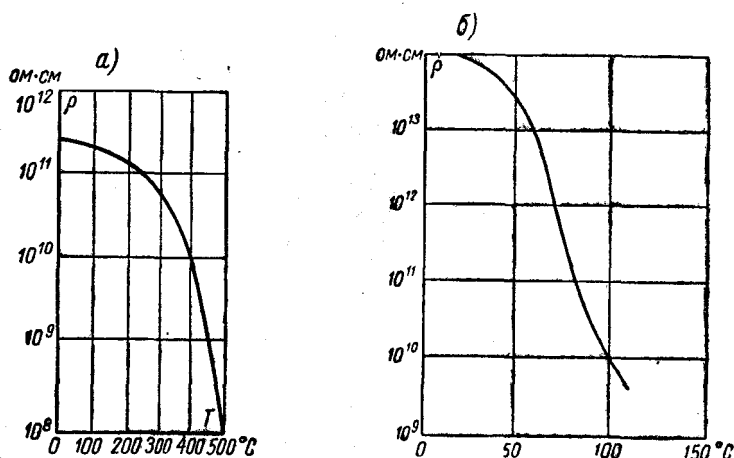


Рис. 2-27. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho$  от температуры: а — для стекломали (по Б. М. Тарееву); б — для термопластичной полиэфирной смолы (по И. М. Майофису)

сильно сказывается на свойствах вещества. Почти во всем рассматриваемом диапазоне температур кривая 2 проходит ниже кривой 1; это связано с тем, что присутствие пластификатора не только снижает вязкость системы, но и приводит к повышению концентрации ионов (то и другое более сильно выражено при повышенных температурах).

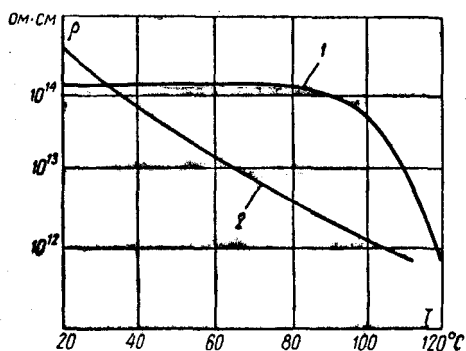


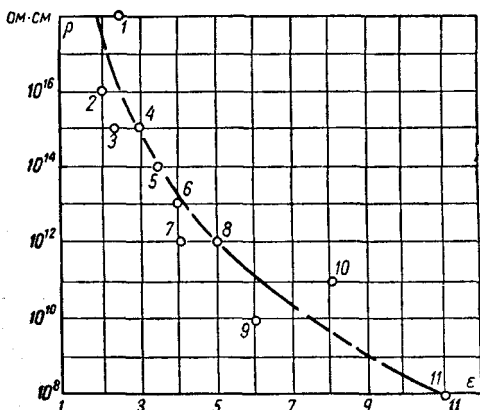
Рис. 2-28. Зависимость  $\rho$  непластифицированного (кривая 1) и пластифицированного (кривая 2) полихлорвинила от температуры (по И. М. Майофису)

Отметим еще одно весьма важное обстоятельство. Из формулы (2-45) видно, что величина удельной проводимости диэлектрика с молионным характером электропроводности существенно зависит от диэлектрической проницаемости дисперсионной среды, так как в числитель выражения для  $\gamma$  входит  $\epsilon^2$ . Но и в случае ионной электропроводности высокая диэлектрическая

проницаемость повышает диссоциирующую способность растворителя, т. е. ведет к повышению  $n$  и тем самым  $\gamma$ . Этим объясняется большая удельная проводимость воды, спирта, глицерина, ацетона и других сильно полярных жидкостей с высокой диэлектрической проницаемостью. Из-за высокого значения  $\gamma$  такие жидкости в качестве электроизоляционных материалов практически не используются, но знание их свойств весьма важно, так как они часто присутствуют в виде примесей в электрической изоляции. Сказанное иллюстрируется рис. 2-29, на котором дана связь между значениями  $\rho$  и  $\epsilon$  для некоторых технически чистых жидких диэлектриков.

Рис. 2-29. Связь значений  $\rho$  и  $\epsilon$  для различных диэлектриков.

1 — полистирол; 2 — политетрафторэтилен; 3 — полиэтилен; 4 — полиметилметакрилат; 5 — кремнийорганическая резина; 6 — нейлон; 7 — этилцеллюлоза; 8 — фенолформальдегидная смола; 9 — эбонит; 10 — микалекс; 11 — натрий-бутадиеновая резина



## 2-12. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

Металлы, оксидные пленки на которых обладают односторонней проводимостью, называются вентильными. К вентильным металлам относятся алюминий, тантал, титан, ниобий, цирконий, кадмий, олово, кремний, висмут, сурьма, магний, цинк, вольфрам, теллур и серебро.

Односторонней проводимостью на алюминии обладает только тонкая сплошная оксидная пленка, образующаяся при электрохимическом окислении в слабых электролитах. Относительно толстые, пористые оксидные пленки вентильные свойства проявляют очень слабо и главным образом за счет тонкого сплошного оксидного слоя, который всегда имеется на дне пор.

Односторонняя проводимость оксидного слоя согласно современным представлениям объясняется следующим образом. Если погруженный в электролит алюминий включен анодно, у его поверхности выделяется кислород и образуется тонкий слой оксида алюминия. Благодаря малой толщине в оксидной пленке действует электрическое поле порядка  $10^8$ — $10^7$  в/см даже

при небольших напряжениях, приложенных между алюминием и электролитом. Под действием такого сильного электрического поля отрицательные ионы кислорода движутся сквозь оксидную пленку в сторону алюминия, а ионы алюминия — им навстречу, что сопровождается увеличением толщины оксидного слоя. Этот процесс продолжается до тех пор, пока возрастающая по толщине оксидная пленка не уменьшит действующее в ней электрическое поле настолько, что силы, которые создают поле, будут уже недостаточными для движения ионов сквозь пленку. В результате

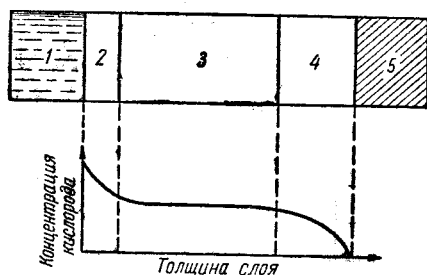


Рис. 2-30. Строение оксидной пленки на алюминии (схематически)

1 — электролит; 2 — р-слой; 3 — слой со стехиометрическим составом  $Al_2O_3$ ; 4 — n-слой; 5 — алюминий

тому здесь должно наблюдаться отклонение состава окиси алюминия от стехиометрического ( $Al_2O_3$ ) в сторону большего содержания кислорода ( $Al_2O_{3+m}$ ). По мере удаления от наружной поверхности оксидной пленки в глубину концентрация ионов кислорода снижается, зато возрастает концентрация ионов алюминия, достигающая максимума у поверхности металла. Здесь должно наблюдаться отклонение состава окиси алюминия от стехиометрического в сторону большего содержания алюминия ( $Al_{2+n}O_3$ ).

Таким образом, прилегающий к электролиту слой оксида содержит избыток кислорода, а прилегающий к металлу — избыток алюминия. Между этими двумя слоями должен находиться слой со строго стехиометрическим составом  $Al_2O_3$  (рис. 2-30). Если убывание концентрации ионов кислорода по толщине оксида в направлении к алюминию и убывание концентрации ионов алюминия по толщине оксида в направлении к электролиту происходят по одинаковому закону, то слой со строго стехиометрическим составом должен располагаться симметрично середине оксидной пленки. Размеры ионов кислорода, однако, в 2,6 раза

в результате прохождения ионного тока через оксидную пленку прекращается, и толщина пленки при данном формовочном напряжении больше не возрастает.

В процессе образования оксидной пленки на алюминии неизбежно возникновение градиента концентрации ионов кислорода и алюминия по толщине оксида. В слое оксида, близком к его наружной поверхности, концентрация ионов кислорода велика и по-

превышают размеры ионов алюминия (1,3 и 0,5 Å соответственно). Поэтому ионы алюминия значительно легче диффундируют через оксидный слой, чем ионы кислорода, и слой со стехиометрическим составом располагается несимметрично относительно середины пленки и смещается ближе к поверхности электролита.

Оксид алюминия с избытком кислорода является дырочным полупроводником типа *p*, а с недостатком его — электронным полупроводником типа *n*. Следовательно, в образующейся в процессе формовки оксидной пленке создается *p-n*-переход с промежуточным слоем диэлектрика; наличие *p-n*-перехода лежит в основе односторонней проводимости окиси алюминия.

Следует ожидать, что при длительном пропускании через оксидную пленку тока в проводящем направлении ионы перераспределяются и *p-n*-переход частично разрушается. При этом оксидная пленка превращается в электронный полупроводник, содержащий большее или меньшее (в зависимости от условий) избыточное количество ионов алюминия.

Такое же разрушение *p-n*-перехода должно наблюдаться при нагревании оксидированного алюминия, в этом случае концентрация ионов кислорода в оксидной пленке уменьшается, что приводит к возрастанию избыточного количества ионов алюминия.

Воздействие на оксидную пленку водорода, связывающего кислород, также должно привести к превращению окиси алюминия в электронный полупроводник.

Для восстановления *p-n*-перехода оксидированный алюминий следует включить анодно; *p-n*-переход в оксидной пленке восстановится не сразу, а через некоторое время; вблизи оксидной пленки должен находиться источник кислородных ионов, необходимых для восстановления *p-n*-перехода.

Опыты с оксидированным алюминием, на который напылен другой металл либо полупроводниковый материал в качестве второго электрода, подтверждают изложенные соображения. В опытах Кесселя оксидированный алюминиевый образец, служивший анодом, помещался перед нагретым катодом в вакууме. Было обнаружено, что при повышенных температурах 100—300°С и при длительном пропускании тока величина тока значительно возрастает, что объясняется уменьшением количества кислорода в пленке. Если же образец в течение получаса выдержать в атмосфере кислорода, ток через пленку уменьшится и *p-n*-переход восстановится.

Пропускание тока через катод, выполненный из оксидированного алюминия и помещенный в атмосферу водорода, приводит к увеличению проводимости оксидной пленки.

Погруженный в электролит оксидированный образец еще сильнее, чем в сухом состоянии, проявляет одностороннюю проводимость: коэффициент выпрямления (отношение силы тока в



проводящем направлении к силе тока в непроводящем направлении) увеличивается до 5 000—50 000, в то время как в сухом состоянии он равнялся 10—100. Это явление связано в основном со следующими обстоятельствами.

В оксидной пленке обычно есть дефектные места, обладающие высокой проводимостью. Дефекты обуславливаются прежде всего коллоидными металлическими примесями в пленке, количество которых определяется чистотой алюминия, подвергающегося формовке. Дефекты могут возникать под действием содержащихся в электролите ионов хлора, разрушающе действующих на оксидированный алюминий. Причиной появления дефектов может явиться также неоднородность поверхности оксида, которая наблюдается в электронном микроскопе. Кроме того, в оксидной пленке имеется небольшое число сквозных либо доходящих почти до самой поверхности алюминия пор с диаметром менее 0,005 мк. Суммарная площадь поперечного сечения пор составляет  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  от площади оксидного слоя.

При анодном включении из электролита выделяется кислород и происходит устранение дефектов (доформовка дефектных мест) в оксидном слое и выравнивание его толщины. Вследствие этого электропроводность оксидной пленки в электролите при анодном включении быстро падает.

Электролит является обильным источником кислорода для окиси алюминия, если образец включен анодно, и обильным источником водорода, если напряжение приложено в обратном направлении.

Если оксидированный образец, погруженный в электролит, включить катодно, происходит резкое увеличение проводимости оксидной пленки. Это вызвано тем, что *p-n*-переход под действием обратных токов и выделяющегося водорода быстро разрушается; образуется полупроводник *n*-типа, обладающий низким удельным сопротивлением. Кроме того, вследствие расформовки обнажаются дефектные места в оксидной пленке. Наконец, в сквозные поры под действием электроосмотических и электростатических сил, в этом случае совпадающих по направлению, втягивается положительно заряженный относительно алюминия формовочный электролит.

В связи с этим проводимость в проводящем направлении оксидированного образца при погружении его в электролит значительно выше, чем в сухом состоянии. При длительном пропускании тока в проводящем направлении через погруженный в электролит оксидированный образец наблюдается возрастающее отклонение среднего состава оксидной пленки от стехиометрического в сторону уменьшения содержания в ней кислорода и рост электропроводности.

Таким образом, причину асимметрии проводимости системы вентильный металл — оксидная пленка — металл следует искать в наличии слоев с *p*- и *n*-проводностью.

### 2-13. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Вследствие неизбежного увлажнения, окисления и загрязнения поверхности электрической изоляции у твердых диэлектриков создается заметная поверхностная электропроводность,

Таблица 2-5

Влияние твердости диэлектрика на величину  $\rho_s$  при относительной влажности, равной нулю

| Наименование     | Твердость по шкале Мооса | $\rho_s$ , Ом     |
|------------------|--------------------------|-------------------|
| Аминопласт . . . | 3                        | $6 \cdot 10^{14}$ |
| Ультрафарфор . . | 4—5                      | $10^{16}$         |
| Плавленый кварц  | 7                        | $10^{17}$         |

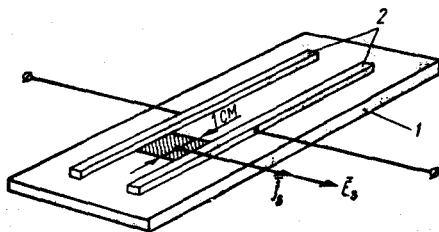


Рис. 2-31. К определению удельной поверхностной электропроводности.  
1 — диэлектрик; 2 — электроды

в отношении которой диэлектрик характеризуется значением удельной поверхностной проводимости  $\gamma_s$ .

Если на плоскую поверхность диэлектрика поместить два параллельных электрода, то поверхностный ток на единицу длины электрода  $j_s$  будет пропорционален напряженности поля  $E_s$ :

$$j_s = \gamma_s E_s, \tag{2-46}$$

где  $E_s$  — касательная составляющая напряженности поля между электродами в указанной плоскости (рис. 2-31). Иногда вместо проводимости  $\gamma_s$  используют обратную величину  $\rho_s = \frac{1}{\gamma_s}$  — удельное поверхностное сопротивление.

При невысокой влажности воздуха основное влияние на поверхностную электропроводность оказывает твердость диэлектрика (табл. 2-5). Чем тверже материал, тем выше  $\rho_s$  в сухом воздухе. Имеются, однако, исключения из этого правила, вызванные, по-видимому, различными значениями концентрации носителей зарядов и их подвижности на поверхности разных материалов.

Во влажном воздухе значение  $\gamma$  определяется в первую очередь способностью диэлектрика к растворению в воде, наличием растворимых осадков и поверхностной энергией диэлектрика; чем выше эта энергия, тем меньше краевой угол смачивания и тем ниже значение  $\rho_s$  (табл. 2-6).

Таблица 2-6

Влияние краевого угла смачивания на величину  $\rho_s$  при относительной влажности 98%

| Материал            | Краевой угол смачивания, град | $\rho_s$ , Ом       |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| Политетрафторэтилен | 113                           | $5 \cdot 10^{17}$   |
| Полистирол          | 98                            | $3 \cdot 10^{15}$   |
| Полиметилметакрилат | 73                            | $1,5 \cdot 10^{15}$ |
| Аминопласт          | 65                            | $3 \cdot 10^{13}$   |
| Ультрафарфор        | 50                            | $1 \cdot 10^{13}$   |
| Плавленный кварц    | 27                            | $6,5 \cdot 10^{10}$ |

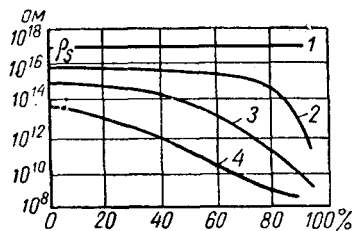


Рис. 2-32. Зависимость удельного поверхностного сопротивления от относительной влажности воздуха для парафина (1), янтаря (2), шеллака (3) и слоя глазури на фарфоре (4). Масштаб по оси ординат — логарифмический (по Кертису и Швайгеру)

Характер изменения  $\rho_s$  диэлектриков под влиянием различных факторов — температуры, влажности (рис. 2-32), напряжения и времени воздействия напряжения — в общем сходен с характером изменения  $\rho$ , уже рассмотренным выше.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ПОСТОЯННОМ ПОЛЕ

В диэлектрике, помещенном в электрическое поле, происходит процесс поляризации.

Явление поляризации диэлектрика вызывается смещением электрических зарядов на ограниченные расстояния под действием сил внешнего и внутреннего электрических полей, причем на поверхности диэлектрика или в его объеме образуются связанные электрические заряды. С поляризацией связана одна из важнейших характеристик изоляции — диэлектрическая прочность и закономерности ее изменения в зависимости от температуры, частоты и других факторов.

Некоторые процессы поляризации сопровождаются рассеиванием энергии в диэлектрике, т. е. диэлектрическими потерями. Величина и характер изменения потерь при изменении внешних условий и режима работы электротехнического устройства в большинстве случаев определяются процессами поляризации.

Электрической поляризацией называют состояние вещества, отличающееся тем, что электрический момент некоторого объема этого вещества имеет значение, отличное от нуля.

Степень поляризации диэлектрика характеризуется так называемой поляризованностью — векторной величиной, которая равна пределу отношения электрического момента объема диэлектрика к значению этого объема, когда последнее стремится к нулю:

$$\vec{P} = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{d\vec{M}}{dV}.$$

В литературе поляризованность  $\vec{P}$  часто называют поляризацией, понимая под ней количественную меру этого процесса.

#### 3-1. ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

*Поляризация электронного смещения.* Под действием электрического поля электронное облако атомов, молекул и ионов смещается относительно положения ядер на небольшое расстояние,

меньшее размеров атомов или молекул. Атомы, молекулы и ионы поляризуются в электрическом поле, приобретая индуцированные дипольные моменты, пропорциональные напряженности поля  $E_d$ , в котором они находятся. Для какого-либо диэлектрика, содержащего только один вид молекул, индуцированные моменты всех молекул в однородном поле одинаковы и равны

$$\vec{\mu}_n = \alpha \vec{E}_d,$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекул.

Электрический момент  $\vec{P}_s$  всех молекул, содержащихся в единице объема, представляет собой векторную сумму дипольных моментов этих молекул, т. е.

$$\vec{P}_s = \sum \vec{\mu}_n = n \vec{\mu}_n = n \alpha \vec{E}_d.$$

Электрический момент единицы объема диэлектрика, как известно, называется поляризацией;  $\vec{P}_s$  — электронная поляризация диэлектрика.

Электронная поляризация диэлектрика устанавливается за время порядка  $10^{-15}$  сек. Следовательно, электронная поляризация происходит во всех диэлектриках, помещенных в постоянное или переменное поле. После снятия напряжения электронная поляризация за время порядка  $10^{-15}$  сек исчезает, а энергия, затраченная на образование электронной поляризации, возвращается в цепь.

*Поляризация ионного смещения.* Поляризация ионного смещения, или упруго-ионная поляризация, происходит в ионных диэлектриках. При помещении таких диэлектриков в электрическое поле ионы из положения своего равновесия смещаются на расстояние, меньшее расстояния между соседними ионами. Упруго-ионная поляризация устанавливается за время  $10^{-12}$  —  $10^{-13}$  сек. Таким образом, поляризация ионного смещения происходит в ионных диэлектриках в постоянных и переменных электрических полях. На высоких частотах этот вид поляризации сопровождается так называемыми резонансными потерями.

*Ионно-релаксационная поляризация.* В ряде ионных кристаллов ионы имеют возможность сравнительно далеко смещаться из положения равновесия. Поляризация, связанная с перемещением ионов в объеме материала, устанавливается в течение некоторого времени после начала воздействия электрического поля. Изменения поляризации происходят с некоторым запаздыванием по отношению к изменениям поля или, как принято говорить, с релаксацией. Поэтому такая поляризация называется ионно-релаксационной поляризацией.

*М Дипольно-релаксационная поляризация.* В дипольных жидких и газообразных (полярных) диэлектриках, не находящихся в электрическом поле, дипольные моменты молекул ориентированы по разным направлениям, беспорядочно. Электрическое поле стремится повернуть моменты в направлении поля. Тепловое движение нарушает упорядоченное расположение молекул. Вследствие теплового движения любой диполь, вращаясь, может принять случайное произвольное положение. Однако в электрическом поле преимущественной является ориентация диполей в направлении поля. Дипольно-ориентационная поляризация устанавливается в течение некоторого времени порядка  $10^{-10}$  сек и большего; она называется также дипольно-релаксационной поляризацией.

*Упруго-дипольная поляризация.* В некоторых кристаллах молекулы закреплены и диполи не имеют возможности свободно вращаться. Под действием электрического поля диполи способны поворачиваться только на небольшие углы. Поляризация, связанная с упругими поворотами диполей на небольшие углы, называется упруго-дипольной поляризацией.

*М Электронно-релаксационная поляризация.* В некоторых диэлектриках электроны способны перемещаться вблизи дефектов, с которыми они связаны, на расстояния порядка одного или нескольких межуатомных расстояний. Этот вид поляризации устанавливается в течение некоторого времени, в связи с чем она называется электронно-релаксационной поляризацией.

*Поляризация ядерного смещения.* Равновесные положения ядер в молекулах, состоящих из нескольких атомов, могут зависеть от напряженности электрического поля. Поляризация, возникающая вследствие смещения ядер под действием электрического поля, называется поляризацией ядерного смещения. Она устанавливается примерно за такое же время, как и упругонная поляризация.

*Междуслойная (миграционная) поляризация.* Этот вид поляризации может наблюдаться в неоднородных диэлектриках, в которых заряды накапливаются на поверхности раздела. Поляризация, вызванная образованием поверхностных зарядов, называется также поверхностной.

Частным случаем миграционной поляризации является высоковольтная поляризация. В некоторых диэлектриках при протекании электрического тока образуются объемные заряды. Эти заряды чаще всего концентрируются в приэлектродных слоях, хотя встречаются случаи, когда они имеются и в объеме диэлектрика на больших расстояниях от электродов. Междуслойная поляризация связана с появлением объемных зарядов в приэлектродных слоях или в самом диэлектрике при воздействии постоянного поля и с электропроводностью диэлектрика. На образование

этой поляризации затрачивается значительное время, измеряемое иногда десятками минут.

*Спонтанная поляризация.* В отсутствие внешнего электрического поля в некоторых веществах, например в сегнетовой соли и метатитанате бария, образуется спонтанная, т. е. самопроизвольная поляризация.

*Остаточная поляризация.* В некоторых веществах с низкой электропроводностью поляризация остается в течение продолжительного времени после снятия электрического напряжения. Такая поляризация называется остаточной и характерна для электретов.

### 3-2. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ДИЭЛЕКТРИКЕ

Макроскопическое поле характеризуется средней напряженностью электрического поля в объеме, превышающем размеры молекулы, но достаточно малом, так что напряженность в пределах этого объема изменяется мало. В противоположность этому локальное поле — это поле, действующее на молекулу или другую способную поляризоваться частицу. В вакууме обе напряженности, макроскопическая и локальная, равны друг другу. В диэлектрической среде, кроме среднего макроскопического поля, на молекулу действуют поля соседних молекул. Таким образом, в диэлектрике (веществе) макроскопическое и локальное поля различны.

Поле в вакууме определяется распределением зарядов в пространстве. Зная распределение зарядов, можно вычислить напряженность электрического поля, например, решая уравнение Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho, \quad (3-1)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\varphi$  — потенциал электростатического поля,  $\rho$  — плотность объемного заряда, напряженность поля  $\vec{E}$  находят из выражения

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi.$$

Уравнение (3-1) можно представить в виде

$$\text{div } \vec{E} = 4\pi\rho.$$

Отсюда видно, что в областях, где нет объемных зарядов, дивергенция напряженности электрического поля равна нулю:  $\text{div } \vec{E} = 0$ .

Потенциал  $\varphi$  можно вычислить, пользуясь формулой

$$\varphi = \int_V \frac{\rho dV}{r} + \int_S \frac{\sigma dS}{r}, \quad (3-2)$$

где первый интеграл берется по всему пространству,  $r$  — расстояние до элемента объема  $dV$ , в котором объемная плотность

равна  $\rho$ , или до элемента поверхности  $dS$ , на котором поверхностная плотность равна  $\sigma$ ; второй интеграл берется по всем поверхностям, на которых имеются заряды с поверхностной плотностью  $\sigma$ .

Энергия  $W$  электростатического поля  $E$ , создаваемого объемными зарядами с плотностью  $\rho$  и поверхностными зарядами с плотностью  $\sigma$ , определяется выражением

$$W = \frac{1}{2} \int_V \rho \varphi dV + \frac{1}{2} \int_S \sigma \varphi dS = \frac{\epsilon}{8\pi} \int_V E^2 dV. \quad (3-3)$$

Если имеется поверхность, на которой плотность заряда равна  $\sigma$ , то между нормальными составляющими электрического поля в областях 1 и 2 (рис. 3-1) и плотностью заряда  $\sigma$  соблюдается соотношение

$$E_{2n} - E_{1n} = 4\pi\sigma, \quad (3-4)$$

где  $E_{2n}$  — проекция напряженности поля  $\vec{E}_2$  в области 2 на направление нормали к поверхности  $\vec{n}$ ;  $E_{1n}$  — проекция напряженности поля  $\vec{E}_1$  в области 1 на направление нормали  $\vec{n}$ .

Заряд, внесенный в диэлектрик (или избыточный заряд в диэлектрике), принято называть свободным зарядом  $q$ .

Электрическое поле  $E$  заряда  $q$  в диэлектрике с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  в  $\epsilon$  раз меньше, чем в вакууме:

$$E = \frac{q}{\epsilon r^2}. \quad (3-5)$$

Уменьшение поля от свободного заряда в диэлектрике по сравнению с полем от такого же свободного заряда в вакууме связано с поляризацией диэлектрика.

Если диэлектрик неполярный, его молекулы в электрическом поле приобретают индуцированные моменты, т. е. поляризуются, как показано на рис. 3-2; свободный заряд  $+q$  помещен в центре шарового диэлектрика, и молекулы изображены сильно увеличенными.

У свободных зарядов в сферической области, сечение которой на рисунке представлено внутренней тонкой линией, имеется избыток связанных отрицательных зарядов  $-q_c$ . На внешней

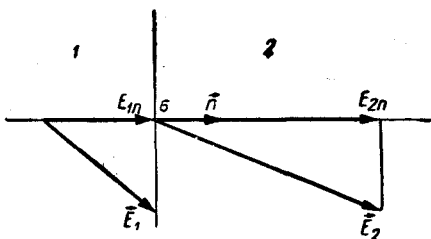


Рис. 3-1. Изменение напряженности электрического поля при переходе из области 1 в область 2 через заряженную плоскость с плотностью поверхностного заряда  $\sigma$



поверхности диэлектрика, за пределами сферы, изображенной на рисунке внешней (тонкой) окружностью, выделяется положительный связанный заряд  $+q_c$ , равный по абсолютной величине отрицательному заряду  $-q_c$ . В шаровом слое между двумя этими сферами положительные и отрицательные заряды компенсируются, т. е. суммарный заряд равен нулю.

Если заряженная частица  $q$  находится в дипольном диэлектрике, дипольные молекулы поворачиваются, так что вокруг этой частицы появляется отрицательный связанный заряд. Поэтому напряженность поля в диэлектрике

$$E = \frac{q - q_c}{r^2} = \frac{q^*}{r^2}. \quad (3-6)$$

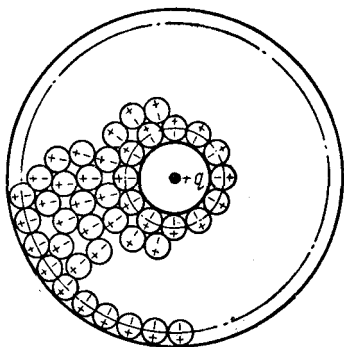


Рис. 3-2. Поляризация молекул неполярного диэлектрика в поле положительного заряда  $\oplus q$

С другой стороны,  $E$  можно выразить через величину свободного заряда  $q$  и диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ . Из сравнения выражений (3-5) и (3-6) следует, что связанный заряд  $q_c$  определяется значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и свободного заряда  $q$ :

$$q_c = q \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (3-7)$$

Потенциал электрического поля в диэлектрике может быть определен из уравнений (3-1) или (3-2). Однако под  $\rho$  и  $\sigma$  следует понимать суммарные плотности свободного и связанного зарядов. Эти уравнения для диэлектрической среды принимают вид:

$$\Delta\varphi = 4\pi(\rho + \rho_c),$$

$$\varphi = \int_V \frac{\rho + \rho_c}{r} dV + \int_S \frac{\sigma + \sigma_c}{r} dS, \quad (3-8)$$

где  $\rho$  и  $\sigma$  — объемная и поверхностная плотности свободного заряда;  $\rho_c$  и  $\sigma_c$  — объемная и поверхностная плотности связанного заряда.

Электрическое поле в диэлектрике может быть определено через поляризацию диэлектрика  $\vec{P}$ . Пусть в плоском конденсаторе, левый электрод которого является анодом, а правый — катодом, находится нейтральный диэлектрик. Молекулы диэлектрика поляризуются, так что у анода появляется отрицательный, а у катода положительный связанный заряд (рис. 3-3, а).

Поскольку электрическое поле  $E$  в плоском конденсаторе однородно, каждая молекула приобретает индуцированный момент  $\vec{\mu}_n = \alpha \vec{E}_n$ , где  $\vec{E}_n$  — поле, действующее на молекулу (локальное), которое может быть больше  $E$ .

Если в единице объема находится  $n$  молекул, то момент единицы объема

$$\vec{P} = \sum \vec{\mu}_n = n \vec{\mu}_n = n \alpha \vec{E}_n = \chi \vec{E}. \quad (3-9)$$

Величина  $\chi$ , равная  $n\alpha$ , называется диэлектрической восприимчивостью диэлектрика. В случае неоднородного поля под поля-

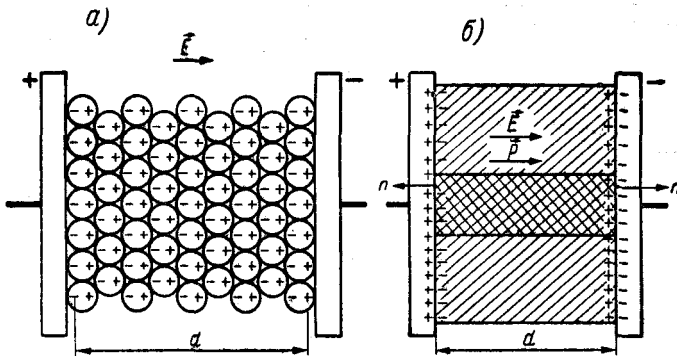


Рис. 3-3. Поляризация диэлектрика в плоском конденсаторе: а — возникновение индуцированных моментов молекул под действием электрического поля; б — образование связанных зарядов на поверхности у электродов

ризацией вещества  $\vec{P}$  понимают отношение электрического момента  $\vec{M}$  некоторого малого объема диэлектрика к величине этого объема  $\Delta V$ :

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{\Delta V}. \quad (3-10)$$

Выражения (3-9) и (3-10) справедливы в случае всех механизмов поляризации, кроме спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках.

Выделим в плоском конденсаторе столбик единичного сечения; на рис. 3-3, б он отмечен более густой штриховкой. Заряд на электродах такого элемента равен поверхностной плотности  $\sigma$ .

Плотность зарядов на электродах вакуумного конденсатора  $\sigma_v$  в  $\epsilon$  раз меньше плотности зарядов  $\sigma$  на электродах конденсатора с диэлектриком

$$\sigma_v = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (3-11)$$

а напряженности при одинаковых напряжениях одинаковы для обоих конденсаторов.

Напряженность поля связана с плотностью зарядов на обкладках вакуумного конденсатора соотношением

$$E = 4\pi\sigma_v. \quad (3-12)$$

Поле в конденсаторе с диэлектриком создается свободным зарядом на электродах с плотностью  $\sigma$  и связанным зарядом на поверхности диэлектрика с плотностью  $\sigma_c$ . Свободный и связанный заряды в плоском конденсаторе создают поля, направленные навстречу друг другу. Результирующее поле

$$E = 4\pi(\sigma - \sigma_c). \quad (3-13)$$

Так как напряженность поля в том и другом конденсаторе одинакова, приравняв правые части формул (3-12) и (3-13), получим согласно (3-11)

$$E = 4\pi(\sigma - \sigma_c) = \frac{4\pi}{\epsilon}\sigma, \quad (3-14)$$

отсюда

$$\sigma_c = \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)\sigma.$$

Сравнивая формулы (3-7) и (3-14), видим, что оба соотношения между величинами свободного и связанного зарядов подобны друг другу.

Принимая во внимание, что в плоском конденсаторе  $P_n = P = \sigma_c$ , из (3-14) находим

$$E = 4\pi(\sigma - P),$$

откуда

$$4\pi\sigma = E + 4\pi P.$$

Как видно из (3-14), при заданном свободном заряде на электродах  $\sigma$  поле в конденсаторе зависит от  $\epsilon$ . В плоском конденсаторе электрическая индукция (электрическое смещение) определяется величиной свободного заряда:

$$D = \epsilon E = 4\pi\sigma.$$

В случае изотропных диэлектриков справедливо векторное равенство

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}. \quad (3-15)$$

Подставляя в это равенство величину  $\vec{P} = \chi\vec{E}$ , получаем

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} = \vec{E}(1 + 4\pi\chi).$$

Отсюда находим соотношение между диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и диэлектрической восприимчивостью  $\chi$

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi. \quad (3-16)$$

Из (3-15) следует, что

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (3-17)$$

Если в диэлектрике или на границе раздела диэлектриков имеется заряженная поверхность с поверхностной плотностью свободных зарядов  $\sigma$ , то вместо соотношения (3-4) получаем

$$D_{2n} - D_{1n} = \epsilon_2 E_{2n} - \epsilon_1 E_{1n} = 4\pi\sigma,$$

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — значения диэлектрической проницаемости в областях 1 и 2 и  $D_{2n}$  и  $D_{1n}$  — проекции вектора электрической индукции в областях 1 и 2 на направление внешней нормали к поверхности, ограничивающей область 1 (см. рис. 3-1).

В частности, если на поверхностях раздела диэлектриков 1 и 2 нет свободных зарядов, то

$$\begin{aligned} D_{2n} &= D_{1n}, \\ \epsilon_2 E_{2n} &= \epsilon_1 E_{1n}. \end{aligned} \quad (3-18)$$

Следовательно, при отсутствии свободных зарядов на поверхности раздела двух различных диэлектриков ( $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ ) нормальная составляющая электрической индукции на этой поверхности остается непрерывной, а нормальная составляющая напряженности испытывает скачок.

На грани двух различных диэлектриков 1 и 2 тангенциальные составляющие напряженности электрического поля остаются непрерывными, а тангенциальные составляющие электрической индукции испытывают скачок

$$E_{2t} = E_{1t} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\epsilon_2} D_{2t} = \frac{1}{\epsilon_1} D_{1t}, \quad (3-19)$$

где  $E_{1t}$  и  $D_{1t}$  — тангенциальные составляющие напряженности электрического поля и электрической индукции на поверхности раздела в первом диэлектрике;  $E_{2t}$  и  $D_{2t}$  — тангенциальные составляющие напряженности электрического поля и электрической индукции на поверхности раздела во втором диэлектрике.

Из выражений (3-18) и (3-19) вытекает, что на поверхности раздела двух сред с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  силовые линии электрического поля  $E$  и параллельные им линии электрической индукции испытывают преломление:

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_1}{\operatorname{tg} \beta_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2},$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — углы, образующиеся между нормалью к поверхностям раздела и направлением силовых линий в средах 1 и 2 (рис. 3-4).

Линии электрического поля  $E$  могут оканчиваться на поверхностях раздела диэлектриков. Линии электрической индукции  $D$  непрерывны на поверхностях раздела диэлектриков, если на этих поверхностях нет свободных зарядов. Линии электрической индукции начинаются на положительном и оканчиваются на отрицательном свободном заряде. В частности, если имеется проводник, на поверхности которого находится заряд с плотностью  $\sigma$ , то

$$\epsilon \vec{E} = \vec{D} = 4\pi \vec{n}\sigma,$$

где  $\vec{n}$  — внешняя нормаль к поверхности проводника;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, окружающего проводник.

Энергия электрического поля диэлектрика определяется выражением

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \int_V \rho \varphi dV + \frac{1}{2} \int_S \sigma \varphi dS = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_V (DE) dV = \frac{\epsilon}{8\pi} \int_V E^2 dV, \end{aligned}$$

где  $\rho$  и  $\sigma$  — объемная и поверхностная плотности свободного заряда;  $\varphi$  — потенциал электрического поля в диэлектрике.

Это выражение подобно формуле (3-3), определяющей энергию электрона в вакууме через плотность свободного заряда. Влияние диэлектрика сказывается в том, что при одинаковом распределении свободных зарядов потенциал в диэлектрике  $\varphi$  отличается от потенциала в вакууме.

### 3-3. ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ ЛОРЕНЦА

Локальным полем называют результирующую напряженность поля  $E_n$ , действующего на молекулу в веществе. Это поле обусловлено наличием свободных зарядов на электродах, связанных зарядов и зарядов других молекул.

Величина локального поля определяет собой электрический момент молекулы и, следовательно, значение поляризации.

Наиболее просто локальное поле можно вычислить в случае нейтральных диэлектриков, в частности нейтральных газов. Ин-

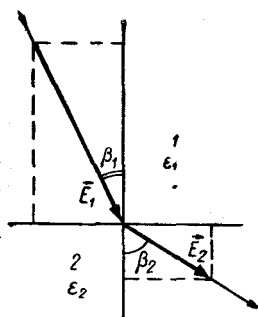


Рис. 3-4. Преломление силовых линий электрического поля при переходе через поверхность раздела двух диэлектриков с различными диэлектрическими проницаемостями

дуцированный момент молекулы  $\vec{\mu}_n = \alpha \vec{E}_l$ , где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы и  $\vec{E}_l$  — поле, действующее на молекулу (локальное). Это поле отличается от среднего макроскопического поля.

Поляризация равна сумме дипольных моментов молекул:

$$\vec{P} = \sum \vec{\mu}_n,$$

где сумма берется по всем молекулам единицы объема. Таким образом, для определения поляризации нужно вычислить величину локального поля, действующего на молекулы.

Рассмотрим плоский конденсатор с газообразным диэлектриком (рис. 3-5). В центральной части конденсатора вокруг какой-

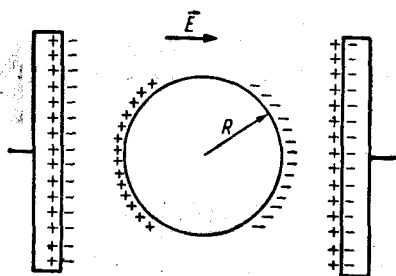


Рис. 3-5. К вычислению локального поля, действующего на молекулу в плоском конденсаторе

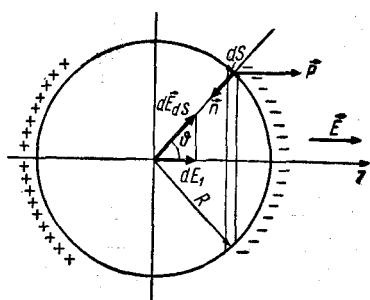


Рис. 3-6. К вычислению поля  $E_l$ , создаваемого в сферической полости Лорентца связанными зарядами, которые находятся на ее поверхности

либо молекулы проведем сферу. Радиус  $R$  этой сферы выберем достаточно большим, порядка 100 диаметров молекулы или более, для того чтобы можно было считать диэлектрик за пределами сферы непрерывным и его свойства характеризовать диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и поле, действующее на молекулы в сфере, можно было выразить через величину поляризации  $P$ . При вычислении электрического поля молекул, заключенных в сфере, нужно учитывать дискретное строение газа и вычислять поле от этих молекул как геометрическую сумму электрических полей, создаваемых каждым элементарным диполем.

Локальное поле  $E_l$ , действующее на молекулу, было вычислено Лорентцем. Оно может быть представлено в виде суммы трех слагаемых: среднего поля  $E_{cp}$ , создаваемого свободными зарядами на поверхности электродов и связанными зарядами в диэлектрике у поверхности электродов; поля  $E_1$ , создаваемого всеми молекулами за пределами сферы, за вычетом поля связанных зарядов, сосредоточенных у поверхности электродов, действие которых уже учтено в поле  $E_{cp}$ ; поля  $E_2$ , создаваемого

всеми молекулами внутри сферы, за исключением данной молекулы:

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ср}} + E_1 + E_2. \quad (3-20)$$

При вычислении поля  $E_1$  мы не учитываем поля, создаваемого всеми молекулами внутри сферы. Поле, создаваемое молекулами за пределами сферы, можно представить как поле от связанных зарядов на поверхности сферы и у поверхности электродов. Действие поля от связанных зарядов у поверхности электродов уже учтено при вычислении  $E_{\text{ср}}$ . Таким образом,  $E_1$  есть поле, создаваемое связанными зарядами на поверхности сферы (см. рис. 3-5).

Вычислим напряженность этого поля, для чего направление поля выберем за направление оси  $z$ , которую проведем через центр сферы (рис. 3-6). Проведем под углом  $\vartheta$  к оси радиус, направленный в элемент поверхности  $dS$ ; плотность связанного заряда на этом элементе поверхности

$$\sigma_c = P_n = (\vec{P}, \vec{n}) = -P \cos \vartheta, \quad (3-21)$$

где  $\vec{n}$  — вектор внешней нормали к поверхности диэлектрика, лежащего за пределами сферы (рис. 3-6).

Заряды на элементе поверхности  $dS$  создают поле  $d\vec{E}_{dS}$ , направленное под углом  $\vartheta$  к оси  $z$ . Проекция этого поля от зарядов на элементе поверхности  $dS$  на направление оси  $z$  обозначим через  $dE_1$ . Она равна

$$dE_1 = dE_{dS} \cos \vartheta = \frac{-dq}{R^2} \cos \vartheta, \quad (3-22)$$

где  $dq$  — заряд, находящийся на элементе  $dS$ ;

$$dq = \sigma_c dS. \quad (3-23)$$

Подставив сюда величину  $\sigma_c$  из формулы (3-21), получим

$$dq = -P \cos \vartheta dS.$$

Вычислим поле  $E_1$ , создаваемое связанными зарядами на поверхности сферы. Заметим, что проекции поля  $E_1$  на оси  $x$  и  $y$ , перпендикулярные к оси  $z$ , равны нулю вследствие осевой симметрии. Таким образом, поле

$$E_1 = \int dE_1, \quad (3-24)$$

где интегрирование производится по полям, создаваемым всеми зарядами на поверхности сферы.

Элемент поверхности в сферической системе координат

$$dS = R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (3-25)$$

Из выражений (3-21), (3-22), (3-23) и (3-26) имеем

$$dE_1 = P \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Подставляя это значение  $dE_1$  в (3-24), получаем

$$\begin{aligned} E_1 &= P \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi P \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\ &= 2\pi P \left( -\frac{\cos^3 \vartheta}{3} \Big|_0^\pi \right) = \frac{4}{3} \pi P. \end{aligned} \quad (3-26)$$

Таким образом,  $E_1 = \frac{4}{3} \pi P$ .

Для вычисления поля  $E_2$ , действующего на молекулу в центре сферы со стороны всех других молекул в этой сфере, разобьем весь объем сферы на шаровые слои толщиной  $dr$  (рис. 3-7). Сначала вычислим поле, создаваемое всеми молекулами в шаровом слое с радиусом  $r$ , а потом произведем суммирование полей молекул, лежащих в различных шаровых слоях. Пусть в шаровом слое с радиусом  $r$  находится  $i$ -я молекула с индуцированным моментом  $\mu_i$ . Поскольку мы считаем диэлектрик нейтральным, то направление всех индуцированных моментов совпадает с направлением среднего индуцированного момента и поля  $E$ .

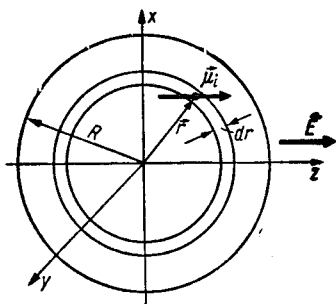


Рис. 3-7. К вычислению поля  $E_2$ , действующего на молекулу со стороны других молекул, расположенных внутри сферы Лорентца

Этот индуцированный момент в центре сферы создает поле, напряженность которого  $\vec{E}_i$  определяется выражением

$$\vec{E}_i = \frac{-\vec{\mu}_i r^2 + 3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5}. \quad (3-27)$$

Определим проекцию поля  $\vec{E}_i$  на ось  $z$ , для чего учтем, что направление  $\vec{\mu}_i$  совпадает с направлением оси  $z$ . Таким образом,

$$E_{iz} = \mu_i \frac{-r^2 + 3z_i^2}{r^5},$$

где  $z_i$  — координата  $z$  для  $i$ -й молекулы в декартовой системе координат, начало которой помещено в центре сферы.

Найдем составляющую поля вдоль оси  $z$  в центре сферы от всех молекул, лежащих в шаровом слое радиусом  $r$  и толщиной



$dr$ , для чего возьмем сумму полей отдельных молекул, находящихся внутри слоя:

$$E_z = \sum_i E_{iz} = \sum_i \frac{-\mu_i r_i^2 + 3\mu_i z_i^2}{r_i^5}, \quad (3-28)$$

где суммирование производится по всем молекулам, лежащим в шаровом слое;  $r_i$  — радиус  $i$ -й молекулы,  $r_i = r$ .

Поскольку радиус шарового слоя постоянен и индуцированные моменты всех молекул одинаковы, сумму (3-28) можно переписать в виде

$$E_z = \frac{\mu}{r^5} \sum_i (-r_i^2 + 3z_i^2). \quad (3-29)$$

Считая распределение молекул в сфере изотропным, имеем

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 = \sum z_i^2 = \frac{1}{3} \sum r_i^2. \quad (3-30)$$

Сопоставляя формулы (3-29) и (3-30), видим, что  $E_z = 0$ . Следовательно, поле, создаваемое в центре сферы всеми молекулами, лежащими внутри слоя, равно нулю. Проекция этого поля на оси  $x$  и  $y$  вследствие симметрии относительно оси  $z$  равны нулю, а проекция на ось  $z$  равна нулю, как показывают вычисления. Поскольку от каждого слоя поле равно нулю, то и суммарное поле всех слоев будет равно нулю. Таким образом, поле  $E_2$ , действующее на молекулу в центре сферы со стороны всех других молекул, находящихся в сфере, равно нулю.

Поле  $E_2$  равно нулю в случае газов, неполярных жидкостей, которые мы считаем изотропными, и кубических кристаллов, для которых выполняется условие (3-30). Для неполярных кубических кристаллов это можно показать и непосредственно, если рассмотреть поле, действующее на какую-нибудь молекулу со стороны всех индуцированных диполей соседних молекул.

Подставив значения  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_{\text{ср}}$  в формулу (3-20), найдем величину локального поля, действующего на молекулу в неполярных газах, жидкостях и кубических кристаллах,

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ср}} + \frac{4}{3} \pi P. \quad (3-31)$$

Поле  $E_1$ , равное  $\frac{4}{3} \pi P$ , называется лорентцовым внутренним полем.

Выразим величину локального поля  $E_{\text{л}}$  через напряженность среднего поля  $E_{\text{ср}}$ . Для этого вспомним, что между поляриза-

цией и средним полем существует соотношение (3-17). Подставив из него значение  $P$  в формулу (3-31), найдем

$$E_{л} = \frac{\epsilon + 2}{3} E_{ср}. \quad (3-32)$$

В газах величина  $\epsilon$  близка к единице, поэтому локальное поле по величине очень мало отличается от среднего поля. В неполярных жидкостях величина  $\epsilon$  составляет две-три единицы, и локальное поле несколько больше среднего.

#### 3-4. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — МОСОТТИ ДЛЯ НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью молекул существует определенное соотношение, называемое уравнением Клаузиуса — Мосотти.

Индукцированные электрические моменты молекул неполярного газа или жидкости одинаковы у всех молекул однородного по составу диэлектрика. Индуцированный момент пропорционален напряженности действующего на молекулу поля:

$$\vec{\mu}_и = \alpha \vec{E}_{л},$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы, которая считается одинаковой для всех молекул.

Поляризация, т. е. электрический момент единицы объема, равна

$$\vec{P} = n \vec{\mu}_и = n \alpha \vec{E}_{л},$$

где  $n$  — число молекул в единице объема.

Локальное поле связано с напряженностью среднего поля соотношением (3-32), так что

$$\vec{P} = n \alpha \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E}_{ср}. \quad (3-33)$$

С другой стороны, между поляризацией и средним полем существует соотношение (3-17).

Исключив  $P$  и  $E$  из соотношений (3-17) и (3-33), получим уравнение Клаузиуса — Мосотти для диэлектрической проницаемости неполярных газов и жидкостей

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n \alpha = p_{уд}, \quad (3-34)$$

где  $p_{уд}$  обозначена величина, называемая удельной поляризацией.

Уравнение Клаузиуса — Мосотти можно представить и в другой форме. Для этого умножим обе части уравнения на

грамммолекулярный объем, который равен отношению  $M/\rho$ , где  $M$  — молекулярный вес вещества, а  $\rho$  — плотность,

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \frac{Mn}{\rho} \alpha.$$

Отношение  $n/\rho$  есть  $1/m$ , где  $m$  — масса молекулы; отношение  $M/m$  представляет собой число Авогадро  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ . Следовательно,

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = P_m, \quad (3-35)$$

где  $P_m$  — молекулярная поляризация.

Для неполярных газов и жидкостей величина  $P_m$  близка к величине молекулярной рефракции  $P_R$ ,

$$P_R = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (3-36)$$

Действительно, согласно электромагнитной теории света Максвелла показатель преломления света

$$\nu = \sqrt{\epsilon \mu},$$

где  $\mu$  — магнитная проницаемость газов.

Магнитная проницаемость всех веществ, за исключением ферромагнетиков, как известно, близка к единице. Поэтому  $\nu \approx \sqrt{\epsilon}$  или  $\epsilon \approx \nu^2$ .

Расхождение между  $\epsilon$  и  $\nu^2$  объясняется тем, что при частотах электромагнитного поля, равных частоте света, не успевает образоваться поляризация, связанная со смещением ядер. Этот вид поляризации устанавливается при частотах порядка  $10^{12} - 10^{13}$   $\text{гц}$  и ниже, и, следовательно,  $\epsilon$  должна быть несколько больше, чем  $\nu^2$  из-за присутствия ядерной поляризации. Однако величина поляризации ядерного смещения очень невелика, так что можно считать, что для неполярных газов и жидкостей  $\epsilon$  в первом приближении равна  $\nu^2$  и молекулярная поляризация равна молекулярной рефракции.

Уравнение Клаузиуса—Мосотти справедливо, когда на молекулу действует локальное поле, определяемое выражением (3-31).

Уравнение для неполярных газов (3-34) можно упростить. Для таких газов значение  $\epsilon$  близко к единице. Поэтому в знаменателе формулы (3-34) можно принять, что  $\epsilon = 1$ . Тогда получим

$$\epsilon = 1 + 4\pi n \alpha. \quad (3-37)$$

Это уравнение справедливо только в случае малых диэлектрических проницаемостей, т. е. для газов. Как отмечалось раньше,

величина поляризуемости электронного смещения имеет порядок величины объема молекул газа, т. е. примерно  $10^{-24}$ , а число молекул в единице объема газа  $n$  (так называемое число Лошмидта) равно  $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, принимая, что газ находится при нормальных условиях, т. е.  $n = 2,7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $\alpha = 10^{-24} \text{ см}^3$ , и подставляя величины  $n$  и  $\alpha$  в формулу (3-37), для диэлектрической проницаемости неполярного газа в нормальных условиях получаем

$$\epsilon = 1 + 4\pi \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-24} = 1 + 0,0004 = 1,0004.$$

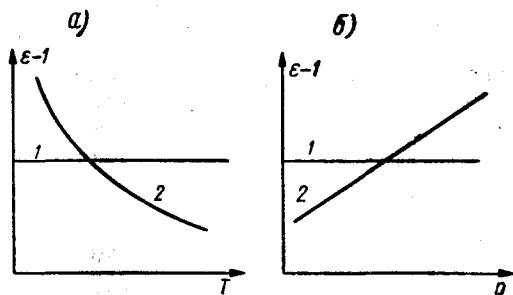


Рис. 3-8. Диэлектрическая проницаемость неполярных газов в зависимости от температуры (а) и давления (б)

Итак, диэлектрическая проницаемость, как показывают вычисления для неполярных газов, находящихся в нормальных условиях, весьма близка к единице. Следовательно, поляризация неполярных газов связана с электронной поляризуемостью молекул; поляризация ядерного смещения для таких газов, как азот и кислород, практически не проявляется.

Рассмотрим влияние давления и температуры на диэлектрическую проницаемость неполярных газов. В уравнение Клаузиуса—Мосотти (3-34) и в упрощенное уравнение (3-37) давление газа прямо не входит, а диэлектрическая проницаемость зависит только от числа частиц в единице объема.

Как известно из кинетической теории газов, давление

$$p = nkT, \quad (3-38)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

При нагревании газов в постоянном объеме давление газа увеличивается. Однако число частиц не изменяется. Поэтому при  $n = \text{const}$  диэлектрическая проницаемость не зависит от давления и температуры (кривые 1 на рис. 3-8, а и б).

При постоянной температуре число молекул в единице объема газа возрастает с увеличением давления, поэтому удельная поляризация  $p_{\text{уд}}$  увеличивается, и при малых давлениях величина  $\epsilon - 1$  линейно возрастает с увеличением давления (кривая 2 на рис. 3-8, б). В случае больших давлений, при которых газы сильно сжаты и величина  $\epsilon$  их повышена, зависимость  $\epsilon$  от давления можно получить, считая, что  $T$  постоянно, и дифференцируя правую и левую части уравнения Клаузиуса—Мосотти (3-34) по  $p$ . Принимая во внимание (3-38), имеем

$$\frac{d\epsilon}{dp} = \frac{(\epsilon + 2)^2}{3} \cdot \frac{4}{3} \pi \alpha \frac{1}{kT}. \quad (3-39)$$

Как видно из этого уравнения, зависимость  $\epsilon$  от  $p$  или  $1 - \epsilon$  от  $p$  линейна вплоть до очень высоких давлений, когда  $\epsilon$  заметно отличается от единицы. Тогда диэлектрическая проницаемость возрастает быстрее. Это связано с тем, что при малых давлениях локальное поле, действующее на молекулу, практически равно среднему электрическому полю. Только при больших давлениях число молекул в единице объема возрастает настолько, что лорентцево поле  $\frac{4}{3} \pi P$  приближается к величине среднего поля  $E$  в выражении (3-31).

Для малых давлений ( $\epsilon \approx 1$ ) формула (3-39) упрощается:

$$\frac{d\epsilon}{dp} = \frac{4\pi\alpha}{kT} = \frac{4\pi na}{nkT} = \frac{\epsilon - 1}{p}.$$

Дифференцируя правую и левую части уравнения Клаузиуса—Мосотти (3-34) по  $T$  и учитывая соотношение (3-38), получим зависимость  $\epsilon$  от температуры при постоянном давлении

$$\frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{(\epsilon + 2)^2}{3} \cdot \frac{4}{3} \pi \alpha \frac{p}{kT^2}. \quad (3-40)$$

Таким образом, с увеличением температуры при постоянном давлении диэлектрическая проницаемость уменьшается в связи с уменьшением числа частиц в единице объема (кривая 2 на рис. 3-8, а). Выражение (3-40) можно упростить практически для всех давлений, кроме сверхвысоких, полагая  $\epsilon$  в правой части равной единице:

$$\frac{d\epsilon}{dT} = - 4\pi \alpha \frac{p}{kT^2}. \quad (3-41)$$

Имея в виду (3-37) и (3-38), соотношение (3-41) можно записать в более простой форме

$$\frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{\epsilon - 1}{T}. \quad (3-42)$$

Представляет интерес температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , сокращенно  $\text{TK}_\epsilon$ , — относительное изменение диэлектрической проницаемости при повышении температуры на один градус ( $\text{TK}_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT}$ ).

Разделив правую и левую части уравнения (3-42) на  $\epsilon$ , получим

$$\text{TK}_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon T}.$$

Так как для газов  $\epsilon$  близка к единице, то

$$\text{TK}_\epsilon = - \frac{\epsilon - 1}{T}. \quad (3-43)$$

Величину  $\text{TK}_\epsilon$  для газов при условиях, близких к нормальным, можно определить, приняв  $\epsilon = 1,0004$  и  $T \approx 300^\circ \text{K}$ . Тогда из формулы (3-43) получим, что при постоянном давлении  $\text{TK}_\epsilon = -(1 + 2) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ .

### 3-5. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА—МОСОТТИ ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ (ДИПОЛЬНЫХ) ГАЗОВ

Рассмотрим поляризацию дипольного газа в постоянном электрическом поле, молекулы которого обладают постоянным дипольным моментом  $\mu$  и поляризуемостью  $\alpha$ .

Молекулы газа совершают хаотическое тепловое движение, и их дипольные моменты ориентируются произвольно.

В электрическом поле молекулы газа ориентируются так, что по полю моменты направлены большую часть времени, чем против него, т. е. угол  $\theta$  между направлениями поля и дипольного момента (рис. 3-9) большую часть времени меньше  $90^\circ$  и меньшую часть времени больше  $90^\circ$ . Средняя

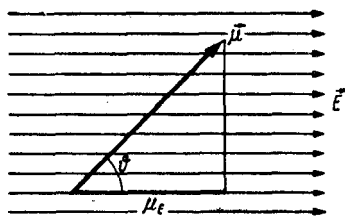


Рис. 3-9. Диполь в электрическом поле

величина проекции дипольного момента на направление поля  $\mu_\epsilon$  меньше, чем  $\mu$ , и зависит от напряженности поля и температуры.

В поле  $E$  потенциальная энергия диполя

$$\omega = - \mu E \cos \theta. \quad (3-44)$$

Вероятность того, что диполь будет ориентирован в телесном угле  $d\Omega$ , зависит от энергии диполя и температуры и выражается

следующим образом:

$$a_0 e^{-\frac{w}{kT}} d\Omega = a_0 e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega,$$

где  $a_0$  — постоянная.

Если в единице объема концентрация молекул  $n$ , то  $dn$  из них имеют дипольные моменты, ориентированные в угле  $d\Omega$ ,

$$dn = n d\omega = n a_0 e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega.$$

Проекция дипольного момента на направление поля

$$\mu_E = \mu \cos \theta;$$

$dn$  молекул в направлении поля дают момент

$$d\mu = \mu dn \cos \theta = n a_0 \mu \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega.$$

Поляризация, т. е. электрический момент единицы объема, представляет собой сумму проекций дипольных моментов всех молекул, содержащихся в единице объема, на направление поля, а именно

$$P = \int d\mu.$$

Проекции дипольных моментов всех молекул на направление, перпендикулярное полю, равны нулю вследствие осевой симметрии относительно поля. Для поляризации имеем

$$P = \int d\mu = \int A \mu \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega = \frac{\int A \mu \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega}{\int A e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega} n, \quad (3-45)$$

где  $A = n a_0$ , а интеграл в знаменателе равен  $n$ .

Если средний момент молекулы в направлении поля равен  $\bar{\mu}$ , поляризация, очевидно, равна

$$P = \bar{\mu} n. \quad (3-46)$$

Сравнивая (3-45) и (3-46), находим, что средний момент молекулы на направление поля

$$\bar{\mu} = \frac{\int A \mu \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega}{\int A e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\Omega}. \quad (3-47)$$

Сокращая числитель и знаменатель на  $A$  и подставляя значение телесного угла  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , получаем

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{\pi} \mu e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}{\int_0^{\pi} e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi};$$

$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$  равен постоянной, поэтому, вводя обозначения:

$\cos \theta = y$  и  $\frac{\mu E}{kT} = a$ , находим

$$\bar{\mu} = \mu \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy}. \quad (3-48)$$

Интеграл в знаменателе

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a});$$

интеграл в числителе берется по частям:

$$\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) + \frac{1}{a^2} (e^{-a} - e^a).$$

Подставив значения интегралов в выражение (3-48), получим

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a). \quad (3-49)$$

Функция  $L(a)$ , называемая функцией Ланжевена, играет важную роль в теории поляризации дипольных диэлектриков. При достаточно высоких температурах и не слишком сильных полях, когда  $\mu E < kT$ , т. е. когда  $a = \frac{\mu E}{kT} < 1$ , функция Ланжевена разлагается в быстро сходящийся ряд

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (3-50)$$



Подставляя значение  $a$ , равное  $\mu E/kT$  в выражения (3-49) и (3-50), получаем

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} E \left( 1 - \frac{\mu^2}{15k^2T^2} E^2 + \dots \right). \quad (3-51)$$

Зависимость  $\bar{\mu}$  от напряженности поля  $E$  представлена на рис. 3-10.

За исключением очень сильных полей  $E \approx E_{кр}$ , где

$$E_{кр} = \frac{3kT}{\mu}, \quad (3-52)$$

средний момент быстро, почти линейно возрастает с увеличением напряженности поля; при сильных полях он стремится к насыщению, когда  $\bar{\mu} = \mu$ , т. е.

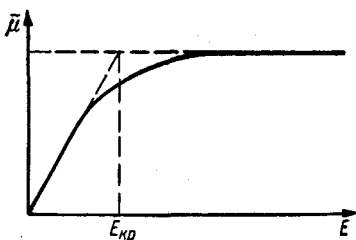


Рис. 3-10. Зависимость среднего значения проекции дипольного момента  $\bar{\mu}$  на направление напряженности внешнего электрического поля от величины напряженности  $E$

когда все моменты ориентированы вдоль направления поля. В случае полей с напряженностью  $E < \frac{kT}{\mu}$  можно считать, что  $\mu$  линейно увеличивается с ростом напряженности поля, и не учитывать эффектов насыщения. Тогда

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} E. \quad (3-53)$$

Величина

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3-54)$$

представляет собой ориентационную поляризуемость дипольной молекулы.

Так как средняя величина момента

$$\bar{\mu} = \alpha_d E = \frac{\mu^2}{3kT} E,$$

поляризуемость дипольной молекулы может быть представлена состоящей из трех частей:  $\alpha = \alpha_z + \alpha_n + \alpha_d$ , где  $\alpha_z$  — поляризуемость электронного смещения, связанная с деформацией электронных облаков в молекуле;  $\alpha_n$  — ядерная поляризуемость, связанная со смещением ядер относительно положения равновесия;  $\alpha_d$  — поляризуемость, связанная с ориентацией постоянных диполей в молекуле. Величина  $\alpha_n$ , как правило, мала по сравнению с  $\alpha_z$  и  $\alpha_d$ . Поэтому  $\alpha_n$  можно пренебречь и считать, что поляризуемость дипольной молекулы  $\alpha$  состоит из двух частей:

$\alpha = \alpha_s + \alpha_d$ . Подставляя сюда значение  $\alpha_d$  из формулы (3-54), получаем

$$\alpha = \alpha_s + \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (3-55)$$

На дипольную молекулу в газе в среднем действует локальное поле, определяемое выражением Лорентца (3-31). Это поле вызывает поляризацию молекул в направлении среднего поля.

Подставляя в уравнение (3-34) выражение для поляризуемости дипольной молекулы  $\alpha$  (3-55), получим уравнение Клаузиуса — Мосотти для дипольных газов

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n \left( \alpha_s + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = p_d, \quad (3-56)$$

где  $p_d$  — удельная поляризация дипольного газа.

Уравнение Клаузиуса—Мосотти с учетом молекулярной поляризации дипольного газа  $p_{м. д}$  имеет вид

$$p_{м. д} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha_s + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3-57)$$

где  $M$  — молекулярный вес газа;  $\rho$  — плотность газа;  $N$  — число Авогадро.

Уравнение (3-57) выводится из (3-56) подобно тому, как выводится уравнение Клаузиуса—Мосотти с учетом молекулярной поляризации неполярного газа (3-35) из уравнения (3-34).

Полагая  $\epsilon$  в знаменателе уравнения (3-56) равным единице, получаем упрощенное уравнение для диэлектрической проницаемости дипольных газов

$$\epsilon - 1 = 4\pi n \left( \alpha_s + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (3-58)$$

Диэлектрическая проницаемость неполярных газов определялась упрощенным уравнением (3-37), где  $\alpha = \alpha_s$ , а  $\epsilon = v^2$ , поскольку ориентационная поляризуемость у неполярных молекул отсутствует. Таким образом, для электронной поляризуемости, когда ориентационная поляризуемость отсутствует, можем написать  $v^2 - 1 = 4\pi n \alpha_s$ ; выражая в формуле (3-58)  $4\pi n \alpha_s$  через  $v^2 - 1$ , получаем

$$\epsilon = v^2 + 4\pi n \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (3-59)$$

Рассмотрим влияние температуры и давления. При повышении температуры уменьшается ориентационная поляризуемость дипольных молекул. Поэтому при нагревании газа в постоянном замкнутом объеме, число частиц в котором  $n$  постоянно, диэлектрическая проницаемость дипольного газа убывает вследствие

уменьшения ориентационной поляризуемости с уменьшением температуры.

Зависимость  $\epsilon - 1$  от  $\frac{1}{T}$  представлена наклонной прямой на рис. 3-11. На оси ординат эта прямая отсекает отрезок  $4\pi n\mu$ , представляющий собой электронную часть удельной поляризации. Действительно, при очень высоких температурах, когда  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ , ориентационная поляризуемость исчезает, остается только электронная поляризуемость.

Если бы газ был неполярным, зависимость диэлектрической проницаемости от температуры изображалась бы пунктирной линией, параллельной оси абсцисс. Наклонная прямая составляет с осью абсцисс угол  $\beta$ . Как вытекает из уравнения (3-58), определив  $\text{tg } \beta$  из температурной зависимости диэлектрической проницаемости при постоянном объеме, можно вычислить дипольный момент молекулы

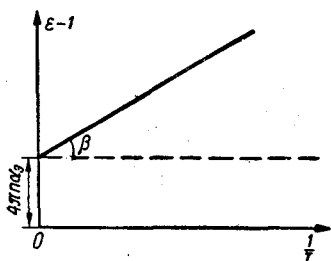


Рис. 3-11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости дипольного газа, нагреваемого при постоянном объеме

$$\mu = \sqrt{\frac{3k}{4\pi n} \text{tg } \beta}. \quad (3-60)$$

Температурный коэффициент дипольного газа, нагреваемого в постоянном объеме ( $n = \text{const}$ ), получаем, дифференцируя по  $T$  правую и левую части выражения (3-58),

$$\frac{d\epsilon}{dT} = -4\pi n \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3-61)$$

Из (3-59) имеем

$$4\pi n \frac{\mu^2}{3kT} = \epsilon - \nu^2. \quad (3-62)$$

Из уравнений (3-61) и (3-62) следует, что

$$\frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{\epsilon - \nu^2}{T}.$$

Поскольку  $\nu$  примерно равно единице, то, деля обе части уравнения на  $\epsilon$  и полагая  $\epsilon$  в знаменателе правой части равной единице, получаем

$$\text{TK } \epsilon_V = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \Big|_{V=\text{const}} \approx -\frac{\epsilon - \nu^2}{T}. \quad (3-63)$$

Нагревание газа при постоянном давлении приводит к снижению диэлектрической проницаемости вследствие уменьшения числа молекул в единице объема и ориентационной поляризуемости каждой молекулы.

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости полярного газа, нагреваемого при постоянном давлении, получим из уравнения (3-58). Сначала, приняв условие, что  $p = nkT = \text{const}$ , или  $n = \frac{p}{kT}$ , подставим в это уравнение  $n$ , выраженное через  $p$ ,

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi p}{kT} \left( \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

Дифференцируя уравнение (3-58) по  $T$ , имеем

$$\frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{4\pi p}{kT} \left( \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{1}{T} - \frac{4\pi p}{kT} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{T}.$$

Первый член в правой части уравнения (3-58), как видно из (3-57), равен  $\frac{\epsilon - 1}{T}$ , а второй член, пользуясь выражением (3-62), можно представить как

$$\frac{4\pi p}{kT} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{T} = 4\pi n \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{T} = \frac{\epsilon - \nu^2}{T}.$$

Таким образом,

$$\frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{\epsilon - 1}{T} - \frac{\epsilon - \nu^2}{T}. \quad (3-64)$$

Разделив обе части уравнения (3-64) на  $\epsilon$  и положив  $\epsilon$  в знаменателе правой части равным единице, найдем температурный коэффициент  $\epsilon$  дипольного газа, нагреваемого при постоянном давлении,

$$\text{TK}_{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \Big|_{p=\text{const}} \approx - \frac{\epsilon - 1}{T} - \frac{\epsilon - \nu^2}{T}. \quad (3-65)$$

При постоянной температуре с увеличением давления увеличивается число молекул в единице объема газа, вследствие чего  $\epsilon$  растет.

Зависимость диэлектрической проницаемости от давления при постоянной температуре для полярного газа можно найти, дифференцируя по  $p$  обе части уравнения (3-58),

$$\frac{d\epsilon}{dp} = 4\pi \frac{dn}{dp} \left( \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

Так как  $p = nkT$ , то

$$\frac{dn}{dp} = \frac{1}{kT} = \frac{n}{p}$$

и

$$\frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{4\pi n \left( \alpha_{\text{эл}} + \frac{\mu^2}{3kT} \right)}{p} = \frac{\varepsilon - 1}{p}. \quad (3-66)$$

### 3-6. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА—МОСОТТИ ДЛЯ СМЕСИ ГАЗОВ

Поляризация смеси газов

$$P = \sum_{i=1}^{i=l} n_i \left( \alpha_{\text{эл}i} + \frac{\mu_i^2}{3kT} \right),$$

где  $n_i$  — концентрация молекул  $i$ -го вида в единице объема;  $\alpha_{\text{эл}i}$  — электронная поляризуемость молекул  $i$ -го вида;  $\mu_i$  — дипольный момент молекул  $i$ -го вида;  $i$  пробегает значения от 1 до  $l$ ; предполагается, что газ содержит  $l$  различных видов молекул.

Считая, что на любую из молекул действует локальное поле, определяемое выражением (3-31), приходим к уравнению Клаузиуса—Мосотти для смеси газов, а именно:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{i=l} n_i \left( \alpha_{\text{эл}i} + \frac{\mu_i^2}{3kT} \right). \quad (3-67)$$

Диэлектрические проницаемости газов и смеси газов невелики, в частности, для воздуха диэлектрическая проницаемость при нормальных условиях равна 1,0006.

### 3-7. ПОЛЯРИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Неполярные жидкости, в которых основную роль играет поляризуемость электронного смещения, имеют невысокую диэлектрическую проницаемость, в пределах 2—2,5.

К неполярным жидкостям, в частности, относятся четыреххлористый углерод, бензол, ксилол, бензин, керосин. Для этих жидкостей  $\varepsilon$  весьма близка к  $\nu^2$ , и молекулярная поляризация  $p_m$  [см. уравнение (3-35)] очень близка к молекулярной рефракции.

К неполярным жидкостям примыкают полярные жидкости, у которых дипольный момент  $\mu < 0,5$  дебая. В неполярных жидкостях основную роль играет поляризация электронного смеще-

ния, а ориентационная поляризация имеет второстепенное значение.

Для вычисления диэлектрической проницаемости неполярных и слабо полярных жидкостей можно пользоваться уравнением Клаузиуса—Мосотти (3-34) или уравнением (3-35). Упрощенное уравнение (3-37) для неполярных жидкостей не годится ввиду того, что  $\epsilon$  заметно превышает единицу.

В уравнение Клаузиуса—Мосотти для жидких диэлектриков входит число молекул в единице объема жидкости  $n$  и поляризуемость этих молекул  $\alpha_p$ . Поскольку с изменением давления объем жидкости практически не изменяется,  $n$  остается постоянным и  $\epsilon$  не изменяется. При нагревании жидкость расширяется, вследствие чего в единице объема оказывается меньше молекул и диэлектрическая проницаемость жидкости падает.

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  связан с коэффициентом линейного расширения  $\beta_l$  или коэффициентом объемного расширения жидкости  $\beta_0$ .

Чтобы вычислить температурный коэффициент, продифференцируем обе части уравнения (3-34) по температуре

$$\frac{d}{dT} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi \alpha_p \frac{dn}{dT},$$

откуда

$$\frac{3}{(\epsilon + 2)^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{4}{3} \pi n \alpha_p \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT}. \quad (3-68)$$

Выражая  $\frac{4}{3} \pi n \alpha_p$  через  $\epsilon$  и деля обе части уравнения (3-68) на  $\epsilon$ , находим

$$\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{3\epsilon} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT}. \quad (3-69)$$

Величина  $\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT}$  представляет собой коэффициент объемного расширения  $\beta_0$ , взятый с обратным знаком,

$$\beta_0 = -\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT}. \quad (3-70)$$

Из (3-69) и (3-70) имеем

$$\text{TK} \epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{3\epsilon} \beta_0. \quad (3-71)$$

Отрицательный знак температурного коэффициента свидетельствует о том, что диэлектрическая проницаемость неполярных жидкостей убывает с температурой. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости показана на рис. 3-12. Коэффициент  $\text{TK} \epsilon$  неполярных жидкостей имеет порядок  $10^{-3} \text{град}^{-1}$ , что по абсолютной величине совпадает

с коэффициентом объемного расширения  $\beta_0$ , который для жидкости равняется тоже  $10^{-3} \text{ град}^{-1}$ .

Для вычисления диэлектрической проницаемости смеси неполярных жидкостей можно пользоваться формулой

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} = \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{i=l} n_i \alpha_{si}, \quad (3-72)$$

где  $n_i$  — число молекул  $i$ -го вида в единице объема жидкости;  
 $\alpha_{si}$  — их электронная поляризуемость;  
 $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость смеси.

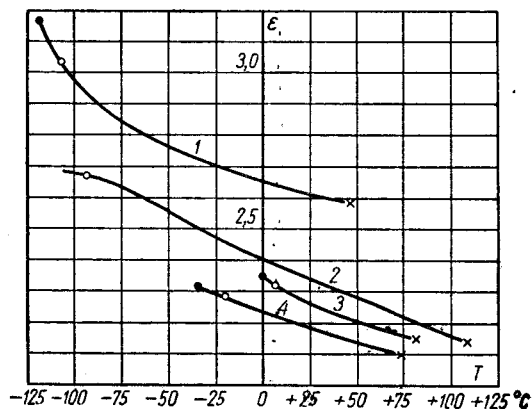


Рис. 3-12. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для неполярных жидкостей.

1 — сероуглерод; 2 — толуол; 3 — бензол; 4 — четыреххлористый углерод; X точка кипения; O точка замерзания; ● пересохлажденная жидкость

### 3-8. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В полярных жидкостях поле, действующее на молекулу, существенно отличается от поля, вычисленного Лорентцем [см. (3-31)]. Поле  $E_d$  в формуле (3-31) представляет собой усредненное по времени поле, действующее на молекулу. При усреднении поле  $E_2$  от молекул, заключенных в сфере радиуса  $R$ , обращается в нуль. В любой момент времени поле  $E_2$  отлично от нуля и может иметь произвольное направление, отличное от направления среднего макроскопического поля. Величина поля  $E_2$  имеет порядок  $10^7 \text{ в/см}$ . Действительно, в жидкостях молекулы находятся на расстояниях примерно  $2 \text{ \AA}$  друг от друга. Если дипольные мо-

менты молекул  $\mu = 1 \text{ \AA}$ , т. е.  $10^{-18}$  CGSE единиц, то на расстоянии  $2 \text{ \AA}$  они создают поле

$$\frac{\mu}{r^2} = \frac{10^{-18}}{8 \cdot 10^{-24}} \approx 10^5 \text{ CGSE единиц} \approx 10^7 \text{ в/см.}$$

Таким образом, любая молекула находится в поле соседних молекул, достигающем  $10^7 \text{ в/см}$ . Направление поля, создаваемого соседними молекулами, изменяется вместе с изменением ориентации молекул, и среднее по времени значение проекции этого поля на любое перпендикулярное среднему макроскопическому полю направление равно нулю. Сильные поля соседних молекул мешают молекуле ориентироваться вдоль направления среднего макроскопического поля, так что в дипольных диэлектриках нужно учитывать поле, создаваемое соседними молекулами. Отсюда следует, что формулу Клаузиуса—Мосотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n \left( \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3-73)$$

основанную на предположении, что  $E_2$  равно нулю, нельзя применять для вычисления  $\epsilon$  полярных жидкостей. Первоначально Дебай считал, что дипольные молекулы жидкости могут свободно вращаться и на молекулы действует только поле Лорентца [см. (3-31)].

С понижением температуры дипольная поляризуемость молекул  $\alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT}$  возрастает, так что правая часть формулы (3-73) может стать равной единице или даже больше единицы. При этом уравнение (3-73) формально удовлетворяется, если при понижении температуры диэлектрическая проницаемость стремится к бесконечности и затем становится отрицательной.

Опыт показывает, что при понижении температуры диэлектрическая проницаемость дипольных жидкостей увеличивается, оставаясь положительной и ограниченной по величине. Следовательно, в случае полярных жидкостей формула Клаузиуса—Мосотти (3-73) находится в противоречии с экспериментом. Кроме того, подставляя в (3-31) значение  $P = \alpha_d n E_n = \frac{\mu^2}{3kT} n E_n$ , Дебай пришел к выражению для поляризации

$$P = \frac{\frac{n\mu^2}{3kT}}{1 - \frac{4\pi n\mu^2}{9kT}} E = \frac{\frac{n\alpha_d}{1 - \frac{4\pi}{3} n\alpha_d}}{1 - \frac{4\pi}{3} n\alpha_d} E.$$

При уменьшении температуры член  $\frac{4\pi n\mu^2}{9kT}$  может стать равным единице и знаменатель обратится в нуль. Это приведет к тому,



что коэффициент при  $E$  в выражении для поляризации становится равным бесконечности и поляризация  $P$  может иметь конечные значения при поле  $E$ , равном нулю.

Таким образом, в полярных жидкостях, согласно первоначальной теории Дебая (так называемой старой теории Дебая) при низких температурах поляризация может возникнуть и в отсутствие электрического поля, самопроизвольно, т. е. спонтанно. Однако опытами спонтанная поляризация в дипольных жидкостях не обнаруживается. Этот неправильный вывод старой теории Дебая относительно спонтанной поляризации в полярных жидкостях называется поляризационной « $\frac{4}{3}\pi$ -катастрофой». Температура, при которой знаменатель в выражении для поляризации обращается в нуль и при которой должна была бы возникнуть спонтанная поляризация, называется температурой Кюри.

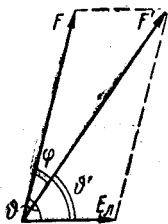


Рис. 3-13. Электрическое поле, действующее на молекулу в жидкости

Считая, что причиной неудовлетворительности такой теории является лежащее в ее основе неправильное представление о свободном вращении дипольных молекул, Дебай создал новую теорию, в которой предполагается, что, кроме поля Лорентца  $E_L$ , на молекулу со стороны соседних молекул действует большое по величине поле  $F$ , так что молекула находится в суммарном поле  $F'$

(рис. 3-13). Направление поля  $F$  может быть произвольным. В отсутствие внешнего электрического поля все направления поля  $F$  равновероятны. Как показал А. И. Ансельм, направление поля  $F$  определяется ориентацией соседних молекул, которая зависит от направления среднего макроскопического поля  $E$ . Следовательно, вероятность того, что направление поля  $F$  составляет с направлением поля  $E$  угол  $\vartheta$ , зависит от величины  $E$ . Однако, так как  $E$  значительно меньше  $F$ , Дебай считал, что в электрическом поле  $E$  все направления поля  $F$  равновероятны, т. е.

$$\overline{\cos \vartheta} = 0. \quad (3-74)$$

Направление поля  $F'$ , являющегося геометрической суммой полей  $F$  и  $E_L$ , конечно, зависит от направления и величины  $E$ . Направление поля  $F'$ , т. е. угол  $\vartheta'$ , можно определить из условия равенства вращательных моментов, действующих на равновесно ориентированный диполь со стороны полей  $F$  и  $E_L$ ,

$$E_L \sin \vartheta' = F \sin \varphi, \quad (3-75)$$

причем направления полей  $E_L$  и  $E$  совпадают и

$$\cos \vartheta' = \cos(\vartheta - \varphi) = \cos \vartheta \cos \varphi + \sin \vartheta \sin \varphi. \quad (3-76)$$

Ввиду малой величины отношения  $E_{\text{л}}/F$  для слабых внешних полей угол  $\vartheta'$  примерно равняется углу  $\vartheta$ . Заменяя в уравнении (3-75)  $\vartheta'$  углом  $\vartheta$ , получим

$$\sin \varphi = \frac{E_{\text{л}}}{F} \sin \vartheta. \quad (3-77)$$

Так как угол  $\varphi$  мал и  $\cos \varphi \approx 1$ , из (3-76) и (3-77) найдем

$$\cos \vartheta' = \cos \vartheta + \frac{E_{\text{л}}}{F} \sin^2 \vartheta.$$

Как видно из рис. 3-13, напряженность поля

$$F' = \sqrt{F^2 + E_{\text{л}}^2 + 2FE_{\text{л}} \cos \vartheta}. \quad (3-78)$$

Поскольку  $E_{\text{л}}$  мало по сравнению с  $F$ , то, извлекая корень из (3-78), получаем

$$F' \approx F \left( 1 + \frac{E_{\text{л}}}{F} \cos \vartheta \right).$$

Как было показано, средняя величина проекции  $\bar{\mu}_{F'}$ , дипольного момента молекулы  $\mu$  на направление поля  $F'$  определяется через функцию Ланжевена  $L(a)$ , где  $a$  в нашем случае равно  $\frac{\mu F'}{kT}$ ;

$$\bar{\mu}_{F'} = \mu L(a) = \mu L \left( \frac{\mu F'}{kT} \right).$$

Для удобства введем новые обозначения:

$$x = \frac{\mu F}{kT} \quad \text{и} \quad x' = \frac{\mu F'}{kT}$$

и разложим функцию Ланжевена  $L(x')$  в ряд по степеням  $E_{\text{л}}/F$ . Сохраняя в разложении только член первого порядка малости, находим

$$L(x') = L \left[ x \left( 1 + \frac{E_{\text{л}}}{F} \cos \vartheta \right) \right] = L(x) + \frac{dL(x)}{dx} \cdot \frac{x E_{\text{л}}}{F} \cos \vartheta.$$

Таким образом,

$$\bar{\mu}_{F'} = \mu L(x') = \mu \left[ L(x) + \frac{dL(x)}{dx} x \frac{E_{\text{л}}}{F} \cos \vartheta \right].$$

Проекция  $\bar{\mu}_{F'}$  на направление среднего макроскопического поля равна

$$\bar{\mu}_E = \bar{\mu}_{F'} \cos \vartheta' = \bar{\mu}_{F'} \left( \cos \vartheta + \frac{E_{\text{л}}}{F} \sin^2 \vartheta \right).$$

Среднюю величину проекции дипольного момента молекулы на направление поля  $E$  определяем, усредняя  $\mu_E$  по всем направлениям поля  $F$ ,

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_E &= \overline{\mu_{F'} \cos \vartheta'} = \\ &= \mu \left[ L(x) + \frac{dL(x)}{dx} x \frac{E_{\text{л}}}{F} \cos \vartheta \right] \left( \cos \vartheta + \frac{E_{\text{л}}}{F} \sin^2 \vartheta \right). \quad (3-79) \end{aligned}$$

Считая, что величина поля  $F$  не зависит от направления, т. е. что  $\overline{L(x)} = L(x)$ , и сохраняя члены первого порядка малости, выражение (3-79) записываем в виде

$$\bar{\mu}_E = \mu \left[ L(x) \overline{\cos \vartheta} + L(x) \frac{E_{\text{л}}}{F} \overline{\sin^2 \vartheta} + \frac{dL(x)}{dx} x \frac{E_{\text{л}}}{F} \overline{\cos^2 \vartheta} \right]. \quad (3-80)$$

Первый член в правой части формулы (3-80) равен нулю; согласно условию (3-74)

$$\overline{\sin^2 \vartheta} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \sin^2 \vartheta d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 \vartheta \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3};$$

так как телесный угол  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ , то

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \cos^2 \vartheta d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3}.$$

Подставив средние значения  $\overline{\sin^2 \vartheta}$  и  $\overline{\cos^2 \vartheta}$  в формулу (3-80), получим

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu E_{\text{л}}}{3F} \left[ 2L(x) + x \frac{dL(x)}{dx} \right]. \quad (3-81)$$

Производная функции Ланжевена по параметру выражается через функцию Ланжевена

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [L(x)] &= \frac{d}{dx} \left[ \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right] = \\ &= \frac{(e^x - e^{-x})^2 - (e^x + e^{-x})^2}{(e^x - e^{-x})^2} + \frac{1}{x^2} = 1 - \frac{2L(x)}{x} - L^2(x). \quad (3-82) \end{aligned}$$

Из (3-81) и (3-82) имеем

$$\bar{\mu}_E = \frac{\mu E_{\text{л}}}{3F} x [1 - L^2(x)] = \frac{\mu^2 E_{\text{л}}}{3kT} \left[ 1 - L^2 \left( \frac{\mu F}{kT} \right) \right]. \quad (3-83)$$

В новой теории Дебая поляризация

$$P = \bar{\mu}_E n = \frac{\mu^2}{3kT} n E_{\text{л}} \left[ 1 - L^2 \left( \frac{\mu F}{kT} \right) \right], \quad (3-84)$$

старая теория Дебая приводила к следующему выражению для поляризации

$$P = \frac{\mu^2}{3kT} nE_{\text{л}},$$

где  $n$  — число молекул в единице объема. Таким образом, новая теория дает для поляризации меньшую величину, чем первоначальная теория. Уменьшение поляризации объясняется тем, что в новой теории Дебая вводится поле, которое препятствует свободному вращению молекул и их ориентации вдоль направления среднего макроскопического поля.

Множитель  $1 - L^2 \left( \frac{\mu F}{kT} \right) = R(x)$ , входящий в формулу (3-84),

Дебай назвал редуцированным фактором. Затруднение вращения молекул приводит к кажущемуся уменьшению дипольных моментов молекул в жидкости по сравнению с дипольными моментами тех же молекул в газе

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_0 \sqrt{1 - L^2(x)} = \mu_0 \sqrt{R(x)}. \quad (3-85)$$

Подставив  $\mu_{\text{ж}}$  вместо  $\mu$  в формулу (3-34), найдем

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left( \alpha_3 + \frac{\mu_{\text{ж}}^2}{3kT} \right) = \frac{4\pi}{3} n \left[ \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} R(x) \right], \quad (3-86)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость жидкости;

$n$  — число молекул в единице объема жидкости;

$\mu_{\text{ж}}$  — кажущаяся величина диэлектрического момента молекул в жидкости;

$\alpha_3$  — электронная поляризуемость молекул в жидкости;

$\mu$  — истинная величина момента молекул в жидкости, равная моменту молекул в газообразном состоянии:  $\mu = \mu_0$ .

Подобно тому, как из уравнения (3-34) было получено выражение (3-35), исходя из формулы (3-86), находим значение молекулярной поляризации дипольной жидкости

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left[ \alpha_3 + \frac{\mu^2}{3kT} R(x) \right]. \quad (3-87)$$

Внутреннее молекулярное поле для воды равно  $2 \cdot 10^5$  CGSE единиц =  $6 \cdot 10^7$  в/см и редуцированный фактор  $R(x) = 0,2$ . Следовательно, в сильно полярных жидкостях молекулы находятся в больших электрических полях, создаваемых соседними молекулами. Энергия молекулы в молекулярном поле  $w = \mu F$  в 10 раз больше, чем  $kT$ . Совершая колебания в сильном молекулярном поле  $F$ , диполи отклоняются на небольшие углы от положения равновесия.

Поляризация, обусловленная упругими поворотами диполей на небольшие углы, названа упруго-дипольной поляризацией. Упруго-дипольная поляризация устанавливается за время порядка  $10^{-12}$  сек. Рассмотренная в первоначальной теории Дебая поляризация, связанная с поворотом диполей на большие углы, названа дипольно-релаксационной поляризацией. Для установления дипольно-релаксационной поляризации требуются промежутки времени от  $10^{-10}$  сек и выше. Как показывают измерения, большая величина  $\epsilon$  воды обязана дипольно-релаксационной поляризации. Упруго-дипольная поляризация в воде мала по сравнению с дипольно-релаксационной поляризацией. Упруго-дипольная поляризация важна на частотах, превосходящих  $10^{10}$  гц, когда дипольно-релаксационная поляризация исчезает.

Упруго-дипольная поляризация является одним из основных видов поляризации в кристаллах, содержащих связанные молекулы воды или другие полярные молекулы, которые могут совершать только упругие повороты на небольшие углы. К таким кристаллам применимы теории упруго-дипольной поляризации в жидкостях. Поэтому здесь же кратко рассмотрим явления поляризации в дипольных кристаллах.

В некоторых кристаллах, например кристаллах льда, молекулы могут вращаться, совершая повороты на большие углы. При понижении температуры число молекул, способных поворачиваться на большие углы, уменьшается. Считая, что основную роль в поляризации кристалла играют молекулы, свободно вращающиеся под действием внешнего электрического поля, и не принимая во внимание поляризацию, создаваемую упругими поворотами на небольшие углы «закрепленных» диполей, для вычисления диэлектрической проницаемости кристаллов можно применять формулу (3-86) теории Дебая. Так как

$$\frac{4\pi}{3} n\alpha_0 = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2},$$

выражение (3-86) может быть представлено в виде

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu^2}{3kT} R(x) = \frac{4\pi}{3} n_c \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (3-88)$$

где  $n$  — число дипольных молекул в единице объема кристалла;  $n_c = nR(x)$  — концентрация молекул, способных вращаться под действием электрического поля.

В кристаллах между способными вращаться молекулами  $n_c$  и «закрепленными» молекулами ( $n - n_c$ ) существует динамическое равновесие: одни молекулы закрепляются, а другие освобождаются, так что при неизменной температуре число  $n_c$  остается постоянным.

## 3-9. ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Онзагер считал, что поле, которое действует на молекулу со стороны ее соседей, зависит от направления дипольного момента этой молекулы. При изменении направления молекулы поле также изменяет свое направление.

В теории Онзагера считается, что формы молекул сферические. Если мысленно удалить молекулу из жидкости, в жидкости останется шаровая полость (рис. 3-14, а). Если в диэлектрике имеется однородное электрическое поле с напряженностью  $\vec{E}$ ,

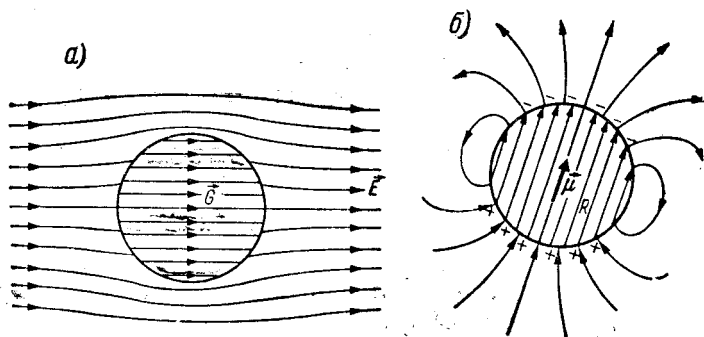


Рис. 3-14. К вычислению поля, действующего на молекулу, в теории Онзагера: а — поля полости  $\vec{G}$ ; б — реактивного поля  $\vec{R}$  внутри полости; силовые линии от момента  $\vec{\mu}$  в полости не показаны

поле в полости  $\vec{G}$ , которое Онзагер назвал полем полости, также однородно, но отличается от  $E$  по величине. Силовые линии полей  $\vec{E}$  и  $\vec{G}$  показаны на рис. 3-14, а. Вблизи полости однородность поля  $\vec{E}$  нарушается. Поле  $G$  увеличено по сравнению с  $\vec{E}$  вследствие образования связанных зарядов на поверхности полости. Поле  $\vec{G}$  действует на дипольную молекулу и ориентирует ее в направлении поля  $\vec{E}$ . Дипольный момент молекулы поляризует окружающий диэлектрик, в результате чего создается однородное реактивное поле  $\vec{R}$ , действующее на молекулу. Направление поля  $\vec{R}$  совпадает с направлением дипольного момента молекулы, так что поле  $\vec{R}$  лишь поляризует молекулу, но не ориентирует ее. На рис. 3-14, б приведены дипольный момент молекулы  $\vec{\mu}$ , связанные заряды на поверхности полости, появившиеся под действием момента  $\vec{\mu}$ , силовые линии электрического поля, созданного вне полости моментом  $\vec{\mu}$ , и силовые линии реактивного

поля  $\vec{R}$ , вызванного внутри полости зарядами, находящимися на ее поверхности. Ось  $z$ , с которой момент образует угол  $\vartheta$ , направлена вдоль поля  $\vec{E}$ . Молекула находится в поле  $E_d$ , представляющем собой сумму полей  $\vec{G}$  и  $\vec{R}$ ,

$$\vec{E}_d = \vec{G} + \vec{R}. \quad (3-89)$$

Поле  $\vec{E}_d$  поляризует и ориентирует молекулу.

При вычислении полей  $\vec{G}$  и  $\vec{R}$  делаются следующие упрощающие предположения:

1. Молекула является точечным диполем  $\vec{\mu}_0$ , помещенным в центре шаровой полости, и имеет изотропную поляризуемость  $\alpha$ .

2. Радиус полости  $a$  вычисляется из условия: объем полости  $\frac{4\pi}{3} a^3$  равен объему  $v$ , приходящемуся на одну молекулу в жидкости,

$$vn = 1, \quad \frac{4\pi}{3} a^3 n = 1, \quad a^3 = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} n}, \quad (3-90)$$

где  $n$  — число молекул в единице объема жидкости.

3. Жидкость за пределами полости — изотропная непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и показателем преломления света  $\nu$ .

Под действием поля  $\vec{E}_d$  молекула приобретает индуцированный момент

$$\vec{\mu}_n = \alpha \vec{E}_d, \quad (3-91)$$

так что результирующий момент молекулы в жидкости

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_n = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}_d. \quad (3-92)$$

Вычислять поля  $\vec{G}$  и  $\vec{R}$  удобно, решая уравнение Лапласа  $\Delta\varphi = 0$  в сферической системе координат. Записанное в сферической системе координат, уравнение Лапласа имеет вид

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2\varphi}{\partial\alpha^2} = 0,$$

где  $r$  — расстояние от центра координат до точки, в которой потенциал равен  $\varphi$ ;  $\vartheta$  — угол между осью  $z$  и радиусом-вектором, проведенным в точку с потенциалом  $\varphi$ ;  $\alpha$  — азимутальный угол.

Вычислим сначала поле  $\vec{G}$ , для чего ось  $z$  сферической системы координат направим вдоль поля  $\vec{E}$ . Поскольку имеет место осевая симметрия относительно оси  $z$ , то потенциал  $\varphi$  от угла  $\alpha$  не зависит и уравнение Лапласа можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right) = 0. \quad (3-93)$$

Уравнение (3-93) внутри полости имеет решение  $\varphi_1$ , вне полости — решение  $\varphi_2$ . На поверхности полости эти решения должны быть одинаковы, т. е. удовлетворять граничным условиям

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon \left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (3-94)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial \vartheta} \right|_{r=a}. \quad (3-95)$$

Кроме того, вдали от полости, где ее влияние не сказывается, потенциал  $\varphi_2$  представляет собой потенциал поля  $E$ :

$$\varphi_2(r, \vartheta)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow -Er \cos \vartheta. \quad (3-96)$$

Как легко проверить непосредственной подстановкой в уравнения (3-93)—(3-96), решения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , удовлетворяющие уравнению (3-93) и условиям (3-94)—(3-96), имеют вид

$$\varphi_1 = -Gr \cos \vartheta, \quad (r \leq a), \quad (3-97)$$

$$\varphi_2 = -Er \cos \vartheta - \frac{M}{r^2} \cos \vartheta, \quad (r \geq a), \quad (3-98)$$

где  $M$  — дипольный момент совокупности связанных зарядов, расположенных на поверхности полости. В силу теоремы единственности решения задач электростатики эти решения являются единственными правильными решениями уравнения (3-93) при условиях (3-94)—(3-96).

Подставляя  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  из (3-97) и (3-98) в граничные условия (3-94) и (3-95), находим (при  $\cos \vartheta = 1$ )

$$-G = -\epsilon E + \epsilon \frac{2M}{a^3}, \quad (3-99)$$

$$G = E + \frac{M}{a^3}. \quad (3-100)$$

Из этих уравнений имеем

$$G = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E, \quad (3-101)$$

$$M = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} a^3 E. \quad (3-102)$$



Поле в полости  $G$  увеличено по сравнению с полем  $E$ . Однако поле  $G$  превосходит  $E$  не более, чем в 1,5 раза. Направления полей  $\vec{G}$  и  $\vec{E}$  совпадают. Связанные заряды, находящиеся на поверхности полости, в диэлектрике создают такое же поле, как диполь с моментом  $\vec{M}$ , направление которого противоположно направлению поля  $\vec{E}$ . Равенства (3-101) и (3-102) можно представить в векторной форме

$$\vec{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E}, \quad (3-103)$$

$$\vec{M} = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} a^3 \vec{E}. \quad (3-104)$$

При вычислении реактивного поля  $\vec{R}$  положим  $E = 0$  и направим ось  $z$  вдоль диполя. Поле в полости (при  $E = 0$ ) является суммой поля диполя и поля  $\vec{R}$ , создаваемого связанными зарядами, находящимися на поверхности полости. В этом случае решения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  уравнения (3-93), удовлетворяющие граничным условиям (3-94) и (3-95), можно записать в виде

$$\varphi_1 = \mu \frac{\cos \vartheta}{r^2} - Rr \cos \vartheta \quad \text{при } r \leq a, \quad (3-105)$$

$$\varphi_2 = A\mu \frac{\cos \vartheta}{\varepsilon r^2} \quad \text{при } r \geq a, \quad (3-106)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы;  
 $A$  — постоянная.

Подставив  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  из (3-105) и (3-106) в уравнения (3-94) и (3-95), найдем

$$\begin{aligned} \frac{2\mu}{a^3} + R &= A \frac{2\mu}{a^3}, \\ -\frac{\mu}{a^3} + R &= -A \frac{\mu}{\varepsilon a^3}; \end{aligned}$$

отсюда

$$\begin{aligned} R &= \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\mu}{a^3}, \quad (3-107) \\ A &= \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}. \end{aligned}$$

Выражение (3-107) можно представить в векторной форме

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}}{a^3}. \quad (3-108)$$

Уравнение (3-106) можно записать в виде

$$\varphi_2 = \mu^* \frac{\cos \theta}{\epsilon r^2}, \quad (3-109)$$

где  $\mu^*$  — эффективный момент молекулы, называемый «внешним» моментом диполя  $\mu$ , помещенного в центре сферической полости;

$$\vec{\mu}^* = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{\mu}. \quad (3-110)$$

Молекула в диэлектрике создает такое же поле, как и дипольный момент  $\vec{\mu}^*$ , находящийся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

Подставляя значения  $\vec{G}$  и  $\vec{R}$  из (3-103) и (3-108) в (3-89), находим поле, действующее на молекулу,

$$\vec{E}_d = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}}{a^3}. \quad (3-111)$$

Эта формула справедлива как для полярных, так и для неполярных диэлектриков. В случае неполярных диэлектриков  $E_d$  равно полю Лорентца [см. (3-34)]. Действительно, для неполярных диэлектриков  $\mu_0 = 0$  и, как видно из (3-91) и (3-92), дипольный момент молекулы  $\vec{\mu}$  представляет собой индуцированный момент  $\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}_d$ , так что направления полей  $\vec{E}_d$  и  $\vec{E}$  совпадают. Учитывая (3-90), находим

$$\frac{\vec{\mu}}{a^3} = \frac{4\pi}{3} n \vec{\mu} = \frac{4\pi}{3} \vec{P}.$$

Подставив это значение  $\vec{\mu}/a^3$  в (3-111), получим

$$\vec{E}_d = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{4\pi}{3} \vec{P}. \quad (3-112)$$

На основании соотношения  $4\pi P = (\epsilon - 1) E$ , можно написать

$$0 = -\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \vec{E} + \frac{4\pi \vec{P}}{2\epsilon + 1}; \quad (3-113)$$

прибавляя правую часть уравнения (3-113) к правой части уравнения (3-112), для неполярных диэлектриков получим поле Лорентца

$$\vec{E}_d = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}.$$

В случае дипольных диэлектриков действующее на молекулу поле  $\vec{E}_d$ , как видно из выражения (3-111), зависит от ориентации

ее дипольного момента  $\vec{\mu}$ , однако средняя величина поля  $\vec{E}_d$  равна полю Лорентца

$$\vec{E}_d = \vec{E}_d = \vec{G} + \vec{R} = \vec{G} + \vec{R}.$$

Поле  $\vec{G}$  по направлению совпадает с направлением поля  $\vec{E}$ . Среднее по времени, или среднее статистическое (для различных молекул), реактивное поле  $\vec{R}$  также совпадает с  $\vec{E}$ , т. е. с направлением преимущественной ориентации диполей.

Вращающий момент, действующий на молекулу в поле  $\vec{E}_d$ , равен

$$\vec{M}_{вр} = [\vec{\mu} \times \vec{E}_d] = [\vec{\mu} \times \vec{G}] + [\vec{\mu} \times \vec{R}] = [\vec{\mu} \times \vec{G}]. \quad (3-114)$$

Член  $[\vec{\mu} \times \vec{R}]$  равен нулю, так как  $\vec{R}$  параллельно  $\vec{\mu}$ .

Подставляя значение  $\vec{\mu}$  из (3-92) и (3-111) и учитывая, что

$$\alpha = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} n} \cdot \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = a^3 \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}, \quad (3-115)$$

находим

$$\vec{E}_d = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}_0}{a^3} + \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \vec{E}_d.$$

Отсюда получаем напряженность поля  $\vec{E}_d$ , действующего на молекулу в жидкости,

$$\vec{E}_d = \left[ 1 + \frac{\nu^2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + \nu^2} \right] \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)(\nu^2 + 2)}{3(2\epsilon + \nu^2)} \cdot \frac{\vec{\mu}_0}{a^3}. \quad (3-116)$$

Большое по величине поле  $\vec{R}$  поляризует молекулу, вследствие чего ее дипольный момент в жидкости  $[\vec{\mu}_ж]$  больше, чем момент  $\mu_0$  в газе.

Подставляя  $\vec{E}_d$  из (3-111) в (3-92) и учитывая (3-115), находим

$$\vec{\mu} = \frac{(\nu^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + \nu^2)} \vec{\mu}_0 + \frac{\epsilon(\nu^2 - 1)}{2\epsilon + \nu^2} a^3 \vec{E} = \vec{\mu}_ж + \frac{\epsilon(\nu^2 - 1)}{2\epsilon + \nu^2} a^3 \vec{E}. \quad (3-117)$$

Момент молекулы в жидкости

$$\vec{\mu}_ж = \frac{(\nu^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + \nu^2)} \vec{\mu}_0 \quad (3-118)$$

равен сумме постоянного дипольного момента молекулы  $\vec{\mu}_0$  и момента, индуцированного реактивным полем.

Вращающий момент, действующий на молекулу, получим, подставив значение дипольного момента из (3-117) в (3-114),

$$\begin{aligned} \vec{M}_{\text{вр}} &= \frac{(\nu^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \nu^2)} [\vec{\mu}_0 \times \vec{G}] + \frac{\varepsilon(\nu^2 - 1)}{2\varepsilon + \nu^2} a^3 [\vec{E} \times \vec{G}] = \\ &= \frac{(\nu^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \nu^2)} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} [\vec{\mu}_0 \times \vec{E}] = \\ &= \frac{\varepsilon(\nu^2 + 2)}{2\varepsilon + \nu^2} [\vec{\mu}_0 \times \vec{E}] = [\vec{\mu}^* \times \vec{E}], \end{aligned} \quad (3-119)$$

где эффективный момент молекулы

$$\vec{\mu}^* = \frac{\varepsilon(\nu^2 + 2)}{2\varepsilon + \nu^2} \vec{\mu}_0 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{\mu}_{\text{ж}}. \quad (3-120)$$

Как следует из (3-101) и (3-120),

$$\frac{\mu^*}{\mu_{\text{ж}}} = \frac{G}{E}.$$

Эффективный момент  $\vec{\mu}^*$  характеризует энергию молекулы в электрическом поле  $\vec{E}$ . Работа, совершаемая вращающим моментом [см. (3-119)], может быть определена с помощью потенциальной энергии

$$\omega = -(\vec{\mu}^* \vec{E}) = -\mu^* E \cos \vartheta,$$

где  $\vartheta$  — угол между направлениями поля  $\vec{E}$  и диполя  $\vec{\mu}^*$ . Момент выражается частной производной от энергии  $\omega$  по обобщенной координате  $\vartheta$ :

$$M_{\text{вр}} = \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} = \mu^* E \sin \vartheta.$$

Как было показано, средний момент  $\vec{\mu}_{\text{ж}}$  молекулы в направлении поля  $E$  выражается функцией Ланжевена (3-49)

$$\vec{\mu}_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}} L(a),$$

где

$$a = \frac{\mu^* E}{kT}.$$

Разлагая функцию Ланжевена в ряд и сохраняя только первый член в разложении, находим среднее значение проекции дипольного момента молекулы на направление поля

$$\vec{\mu}_{\text{ж}} = \frac{\mu_{\text{ж}} \mu^* E}{3kT}. \quad (3-121)$$

Для определения средней величины полного момента молекулы в направлении поля усредним выражение (3-117), т. е. найдем

среднюю величину проекции дипольного момента на направление  $E$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{ж}} + \frac{\varepsilon(\nu^2 - 1)}{2\varepsilon + \nu^2} a^3 E.$$

Подставляя сюда  $\bar{\mu}_{\text{ж}}$  из (3-121), получаем

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_{\text{ж}}\mu^* E}{3kT} + \frac{\varepsilon(\nu^2 - 1)}{2\varepsilon + \nu^2} a^3 E. \quad (3-122)$$

Таким образом, поляризация

$$P = \bar{\mu}n = \left( \frac{\mu_{\text{ж}}\mu^*}{3kT} + \frac{\varepsilon(\nu^2 - 1)}{2\varepsilon + \nu^2} a^3 \right) nE. \quad (3-123)$$

Выражая в (3-123) поляризацию через  $E$  с помощью известного соотношения  $P = \frac{(\varepsilon - 1)E}{4\pi}$  и учитывая равенство (3-90), получим

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - \nu^2)}{2\varepsilon + \nu^2} = 4\pi n \frac{\mu_{\text{ж}}\mu^*}{3kT}. \quad (3-124)$$

Подставив в (3-124) значения  $\mu_{\text{ж}}$  и  $\mu^*$  из (3-118) и (3-120), найдем формулу, позволяющую вычислять дипольный момент молекулы через измеренные значения  $\varepsilon$  и  $\nu^2$ ,

$$\frac{(\varepsilon - \nu^2)(2\varepsilon + \nu^2)}{\varepsilon(\nu^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu_0^2}{3kT}. \quad (3-125)$$

Эта формула может быть упрощена для двух предельных случаев.

1. Сильно полярные диэлектрики с большой  $\varepsilon$ , у которых  $\varepsilon \gg \nu^2$ ,

$$\varepsilon \approx 2\pi n \frac{\mu_0^2(\nu^2 + 2)^2}{9kT}. \quad (3-126)$$

2. Жидкости со слабо выраженной дипольной поляризацией, у которых преобладает электронная поляризация, т. е.  $\varepsilon - \nu^2 \ll \nu^2$ ,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \approx 4\pi n \frac{\varepsilon(\nu^2 + 2)}{(2\varepsilon + \nu^2)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT}. \quad (3-127)$$

Теория Онзагера приводит к формулам (3-125)—(3-127), которые позволяют рассчитывать диэлектрическую проницаемость, если известны  $\nu$ ,  $\mu_0$  и  $n$ , или вычислять момент молекул по измеренным  $\varepsilon$ ,  $\nu$  и  $n$ . Теория Онзагера дает заниженные значения  $\varepsilon$  для сильно полярных жидкостей, что связано с выбором для расчетов упрощенной модели. Таким образом, теория Онзагера является приближенной.

С помощью теории Онзагера можно оценить значение диэлектрической проницаемости смеси полярных жидкостей. При этом в основу расчета положена принятая выше модель, согласно

которой все молекулы имеют сферическую форму. Например, молекулы  $i$ -й компоненты представляют собой диполи с моментами  $\mu_{oi}$  (в газообразной фазе) и поляризуемостью  $\alpha_i$ , находящиеся в центрах полостей радиуса  $a_i$ . Если в единице объема содержится  $n_i$  молекул  $i$ -й компоненты, ее объемная концентрация

$$x_i = \frac{4\pi}{3} n_i a_i. \quad (3-128)$$

Очевидно, что

$$\sum_i x_i = 1. \quad (3-129)$$

Поляризация  $P$  может быть выражена следующим образом:

$$P = \sum_i n_i \bar{\mu}_i = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E, \quad (3-130)$$

где  $\bar{\mu}_i$  — средний момент в направлении поля молекулы  $i$ -й компоненты.

Для вычисления  $\bar{\mu}_i$  можно использовать формулу (3-122), в которой следует расставить индексы  $i$ . Исходя из (3-122) и (3-130), получаем

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \sum_i \left[ \frac{\mu_{ji} \mu_i^*}{3kT} + \frac{\epsilon (\nu_i^2 - 1)}{2\epsilon + \nu_i^2} a_i^3 \right] n_i, \quad (3-131)$$

где  $\nu_i$  — показатель преломления жидкости, состоящей только из  $i$ -й компоненты. Используя тождество

$$3\epsilon (\nu_i^2 - 1) = (2\epsilon + \nu_i^2) (\epsilon - 1) - (2\epsilon + 1) (\epsilon - \nu_i^2)$$

и учитывая выражения (3-118), (3-120), (3-128) и (3-129), можно преобразовать равенство (3-131)

$$\sum_i x_i \frac{(\epsilon - \nu_i^2) 3\epsilon}{2\epsilon + \nu_i^2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \frac{(\nu_i^2 + 2)^2}{2\epsilon + \nu_i^2} n_i \frac{\mu_{oi}^2}{3kT}, \quad (3-132)$$

здесь  $\mu_{oi}$  — дипольный момент молекулы  $i$ -й компоненты в газообразной фазе. При  $\epsilon \gg \nu_i^2$  формула (3-132) упрощается

$$\epsilon \approx \frac{4\pi}{3} \sum_i \frac{(\nu_i^2 + 2)^2}{3} n_i \frac{\mu_{oi}^2}{3kT}. \quad (3-133)$$

Для слабополярных жидкостей результаты теоретических расчетов достаточно хорошо совпадают с опытом. Для сильнополярных жидкостей, как уже отмечалось, теория дает заниженные значения  $\epsilon$ . Расхождение теории Онзагера с опытом обусловлено выбором для расчетов упрощенной модели молекулы, взаимодействие которой с диэлектриком учитывается с помощью статической диэлектрической проницаемости.

## 3-10. ТЕОРИЯ КИРКВУДА ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Недостатки теории Онзагера отчасти преодолеваются в теории Кирквуда.

Кирквуд рассматривает шаровой образец  $A$  из полярного диэлектрика (рис. 3-15). Одна из дипольных молекул, например  $i$ -я, с моментом  $\vec{\mu}_i$  индуцирует в шаре  $A$  дипольный момент  $\vec{M}_i$ . Для вычисления  $\vec{M}_i$  внутри шара  $A$  мысленно выделим сферический объем  $B$  радиуса  $r_0$  с центром в точке, где находится  $i$ -я молекула. Радиус выбирается достаточно большим по сравнению с размерами молекулы, чтобы за пределами области  $B$  среду можно было считать непрерывной и обладающей макроскопической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Если известно, что  $i$ -я молекула в шаре  $B$  создает момент  $\vec{M}'_i$ ,

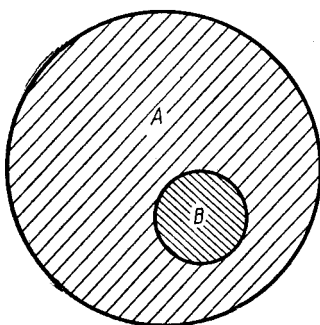


Рис. 3-15. Сферическая область  $B$ , мысленно выделенная в шаровом диэлектрике  $A$  для расчета диэлектрической проницаемости

$r_0 \rightarrow \infty$  и  $\frac{R}{r_0} \rightarrow \infty$  (где  $R$  — радиус шара  $A$ ), Кирквуд нашел

$$\vec{M}_i = \frac{3}{\epsilon + 2} \cdot \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{M}'_i. \quad (3-134)$$

При таком способе решения фактически рассматривается бесконечный диэлектрик. Отличие теории Кирквуда от теории Онзагера состоит в том, что отдельная молекула с моментом  $\vec{\mu}_i$  заменяется сферической областью с моментом  $\vec{M}'_i$ . Тем самым устраняются недостатки теории Онзагера, предполагающей, что форма молекулы сферическая и диэлектрик вблизи молекулы непрерывный.

Дипольный момент  $\vec{M}$  шара  $A$  является суммой дипольных моментов всех его  $N$  молекул:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i. \quad (3-135)$$

С другой стороны,  $\vec{M}$  представляет собой сумму моментов, индуцированных в шаре  $A$  всеми молекулами:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{M}_i. \quad (3-136)$$

Во внешнем поле  $E_0$  шар  $A$  обладает энергией

$$\omega_1 = -(\vec{M} \vec{E}_0).$$

Полная энергия  $\omega$  шара  $A$  равна сумме энергии  $\omega_1$  и энергии межмолекулярного взаимодействия  $\omega_N$  (включая и энергию дипольного взаимодействия) всех молекул

$$\omega = \omega_N + \omega_1 = \omega_N - (\vec{M} \vec{E}_0).$$

В шаровом диэлектрике  $A$ , помещенном в поле  $E_0$ , создается среднее макроскопическое поле

$$\vec{E} = \frac{3}{\epsilon + 2} \vec{E}_0. \quad (3-137)$$

Под влиянием поля  $E$  молекулы ориентируются; причем среднее значение проекции  $\vec{\mu}_{iE}$  дипольного момента  $i$ -й молекулы на направление поля  $\vec{E}$  может быть вычислено по формуле

$$\bar{\mu}_{iE} = \frac{\int \dots \int \mu_{iE} e^{-\frac{\omega_N - (\vec{M} \vec{E}_0)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{\omega_N - (\vec{M} \vec{E}_0)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N}, \quad (3-138)$$

где  $\mu_{iE}$  — проекция дипольного момента  $i$ -й молекулы на направление поля  $\vec{E}$ ;

$d\tau_i$  — элемент конфигурационного пространства  $i$ -й молекулы, характеризующий ее положение и ориентацию.

Разлагая подынтегральную функцию (3-138) в ряд по степеням  $E_0$  и ограничиваясь членами первого порядка, получаем

$$\bar{\mu}_{iE} \approx \frac{1}{kT} \overline{\mu_{iE} M_E} E_0, \quad (3-139)$$

где среднее значение произведения  $\mu_{iE} M_E$  в правой части (3-139) относится к случаю, когда внешнее поле отсутствует;  $M_E$  — проекция момента шара  $A$  на направление поля  $E_0$ . Если поле  $E_0$  равно нулю, дипольный момент молекулы с равной вероятностью может иметь любое направление и  $\bar{\mu}_{iE} = 0$ . Среднее значение произведения  $\mu_{iE} M_E$  в отсутствие поля отлично от нуля. Действительно, учитывая (3-136), имеем

$$\overline{\mu_{iE} M_E} = \overline{\mu_{iE} \left( \sum_{k=1}^N \vec{M}_k \right)_E} = \overline{\mu_{iE} M_{iE}}$$



Так как  $\overline{\mu_{iE} M_{kE}} = 0$  в отсутствие поля, в случае  $k \neq i$  направления  $\vec{\mu}_i$  и индуцированного момента  $\vec{M}_i$  совпадают, значит, направление момента  $\vec{M}_i$  с направлением поля  $\vec{E}_0$  составляет тот же угол  $\vartheta_i$ , что и угол между направлениями  $\vec{\mu}_i$  и  $\vec{E}_0$ . Следовательно,

$$\begin{aligned} \overline{\mu_{iE} M_E} &= \overline{\mu_{iE} M_{iE}} = \overline{\mu_i \cos \vartheta_i M_i \cos \vartheta_i} = \overline{\mu_i M_i \cos^2 \vartheta_i} = \\ &= \overline{\mu_i M_i} \overline{\cos^2 \vartheta_i}. \end{aligned} \quad (3-140)$$

Равенства (3-140) имеют место, так как  $\overline{\mu_i} = \mu_i$  — поскольку дипольный момент молекулы постоянен и величина  $M_i$  не зависит от напряженности и направления поля  $\vec{E}_0$ , т. е.  $M_i$  не зависит от  $\vartheta_i$ . В отсутствие поля все направления момента  $\vec{\mu}_i$  равновероятны, поэтому

$$\overline{\cos^2 \vartheta_i} = \frac{1}{3}$$

и

$$\overline{\mu_{iE} M_E} = \frac{1}{3} \overline{\mu_i M_i}. \quad (3-141)$$

Среднее значение электрического момента, индуцированного  $i$ -й молекулой в шаре  $A$ , определяется по формуле Гиббса

$$\overline{M_i} = \frac{\int \dots \int M_i e^{-\frac{w_N}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{w_N}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_N}, \quad (3-142)$$

если известна энергия взаимодействия молекул  $w_N$ . Величина  $\overline{M_i}$  одинакова для всех молекул образца, поскольку в случае шарового диэлектрика  $\overline{M_i}$  не зависит от положения и ориентации молекулы и предполагается, что все молекулы имеют одинаковые моменты. Поэтому индекс  $i$  можно опустить и считать, что  $\overline{M}$  — момент, индуцированный в шаре  $A$  одной из его молекул;  $\overline{M} = \overline{M_i}$ . Опуская индекс  $i$ , из формул (3-139) и (3-141) имеем

$$\overline{M_E} = \frac{\overline{\mu M}}{3kT} E_0. \quad (3-143)$$

Учитывая соотношения (3-137), из (3-143) получаем

$$\overline{\mu_E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot \frac{\overline{\mu M}}{3kT} E. \quad (3-144)$$

Производя усреднение выражения (3-134) и опуская индекс  $i$ , так как для всех молекул  $\bar{M}_i$  (или  $\bar{M}_i$ ) одинаковы, и используя равенство (3-144), находим

$$\bar{\mu}_E = \frac{\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\mu \bar{M}}{kT} E, \quad (3-145)$$

где  $\bar{\mu}_E$  — среднее значение электрического момента, обусловленное ориентацией дипольной молекулы в электрическом поле;

$\bar{M}$  — средняя величина электрического момента области  $V$  в направлении дипольного момента молекулы, находящейся в центре этой области.

Полный момент молекулы в направлении поля  $\bar{\mu}_n$  складывается из момента  $\bar{\mu}_E$  и индуцированного момента  $\bar{\mu}_n$ , пропорционального напряженности поля  $F_d$ , действующего на молекулу,

$$\bar{\mu}_n = \bar{\mu}_E + \bar{\mu}_n = \frac{\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\mu \bar{M}}{kT} E + \alpha F_d, \quad (3-146)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы. Кирквуд принимает, что  $F_d$  равно полю полости Онзагера:

$$F_d = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E. \quad (3-147)$$

Для поляризации диэлектрика  $P$  из (3-146) и (3-147) получим выражение

$$P = n \bar{\mu}_n = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \left( \frac{\mu \bar{M}}{3kT} + \alpha \right) n E.$$

Отсюда, вспомнив известное соотношение электростатики  $4\pi P = (\epsilon - 1) E$ , найдем

$$\epsilon - 1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot 4\pi n \left( \alpha + \frac{\mu \bar{M}}{3kT} \right).$$

Это уравнение можно привести к следующему выражению для диэлектрической проницаемости полярной жидкости:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi n}{3} \left( \alpha + \frac{\mu \bar{M}}{3kT} \right), \quad (3-148)$$

которое можно было бы использовать для вычисления  $\epsilon$ , если бы были известны дипольный момент молекулы  $\mu$  и средняя величина  $\bar{M}$  момента достаточно большой сферической области  $V$ .

Вычисление момента большой области  $V$  представляет собой сложную самостоятельную задачу, которая в рамках теории Кирквуда не решается. Выражением (3-148) можно пользоваться

для приближенной оценки  $\epsilon$ , если считать, что область  $V$  имеет небольшие размеры и содержит только рассматриваемую молекулу и  $z$  ее ближайших соседей. Любая молекула находится в поле соседних молекул, поэтому ее ориентация зависит от ориентации соседних молекул. Энергия взаимодействия двух соседних молекул  $w$  зависит от угла  $\gamma$ , образованного направлениями диполей этих молекул. Средняя величина момента области  $V$ , содержащей молекулу и  $z$  ее ближайших молекул, в направлении момента молекулы равна

$$\overline{\mathfrak{M}} = \mu + z\mu \overline{\cos \gamma},$$

где  $\overline{\cos \gamma}$  — среднее значение  $\cos \gamma$ . Очевидно, что

$$\mu \overline{\mathfrak{M}} = \mu^2 (1 + z \overline{\cos \gamma});$$

$\cos \gamma$  можно вычислить, учитывая зависимость энергии взаимодействия двух соседних молекул  $w$  от угла, образованного направлениями их дипольных моментов:

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-\frac{w}{kT}} dV d\Omega}{\int e^{-\frac{w}{kT}} dV d\Omega},$$

где  $d\Omega$  и  $dV$  — элементы телесного угла и объема.

Вводя обозначение  $1 + z \overline{\cos \gamma} = g$ , где  $g$  — структурный фактор, уравнение для  $\epsilon$  можно записать в виде

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi}{3} n \left( \alpha + \frac{\mu^2 g}{3kT} \right). \quad (3-149)$$

Кирквуд вычислил структурный фактор для воды и определил значения  $\cos \gamma = 0,41$  и  $g = 2,64$ , так как координационное число  $z$  для молекул воды равно 4. При  $g = 2,64$  из уравнения (3-149) получается величина  $\epsilon = 67$ , которая ближе к экспериментальному значению  $\epsilon = 81$ , чем диэлектрическая проницаемость воды, вычисленная на основе теории Онзагера. Как известно, теория Онзагера дает значение  $\epsilon = 31$ . Расхождение теории Кирквуда с опытом отчасти обусловлено тем, что в качестве области  $V$  выбран ограниченный объем, в котором содержатся молекула и  $z$  ее ближайших соседей, т. е. всего пять молекул.

Для большинства жидкостей структурные факторы не известны, так что для таких жидкостей теория Кирквуда не позволяет вычислять величину диэлектрической проницаемости. Уравнение (3-149) может быть использовано для определения  $g$  по измеренным значениям  $\epsilon$ ,  $\alpha$  и  $\mu$ .

Основываясь на теории Кирквуда, невозможно точно рассчитать величину диэлектрической проницаемости. В случае очень

большой области  $V$  неточности в теории Кирквуда связаны с недостаточно строгим учетом упругой поляризации, а именно, с отождествлением поля  $F$ , действующего на молекулу, с полем полости Онзагера  $G$ . В случае малой области  $V$  появляются дополнительные погрешности вследствие учета взаимодействия области  $V$  и части шара  $A$  за пределами области  $V$  с помощью макроскопической диэлектрической проницаемости.

### 3-11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ

Взаимодействие дипольных молекул в сильнополярных жидкостях весьма сложно и в теориях поляризации полярных жидкостей учитывается приближенно. Поэтому эти теории нельзя использовать для точного определения дипольных моментов, исходя из измеренных значений диэлектрической проницаемости.

В газах взаимодействие соседних молекул мало и дипольные моменты молекулы могут быть вычислены с помощью формулы Клаузиуса—Мосотти (3-56), если известна диэлектрическая проницаемость газа  $\epsilon$  при данной температуре  $T$ . Следовательно, дипольный момент молекулы жидкого диэлектрика можно было бы измерить, предварительно переведя этот диэлектрик в газообразное состояние. Однако такой путь определения дипольных моментов нельзя использовать, если при нагревании жидкость не испаряется, а разлагается. Вместе с тем уменьшения взаимодействия соседних молекул можно добиться, растворив полярную жидкость в неполярном растворителе.

На этом основан метод разбавленных растворов, применимый в тех случаях, когда полярный диэлектрик может растворяться в неполярном растворителе. В разбавленном растворе при небольшой концентрации полярного диэлектрика в неполярном растворителе дипольные молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга. Взаимодействие между дипольными молекулами в разбавленном растворе так же мало, как в газе. Поэтому для вычисления диэлектрической проницаемости разбавленного раствора можно попытаться применить формулу Клаузиуса—Мосотти (3-67), выведенную для смеси газов.

Для определения дипольных моментов молекул пользуются растворами, в которых содержатся дипольные молекулы только одного вида. В таком случае формулу (3-67) можно упростить, считая, что материал состоит только из молекул растворителя с концентрацией в единице объема  $n_1$  и из растворенных дипольных молекул с концентрацией  $n_2$ ; поэтому  $i$  имеет только два значения  $i = 1$  и  $i = 2$ :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n_1 \alpha_1 + \frac{4}{3} \pi n_2 \left( \alpha_2 + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3-150)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора;  
 $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — электронные поляризуемости молекул растворителя и растворенного вещества;  
 $\mu$  — электрический момент дипольной молекулы в жидкости.

Для вычисления дипольного момента  $\mu$  более удобно пользоваться формулой для молярной поляризации; такую формулу можно получить, исходя из соотношения для удельной поляризации (3-150). Произведя преобразования, подобные сделанным при переходе от формулы (3-34) к формуле (3-35), приходим к выражению для молярной поляризации  $P_{12}$  раствора

$$P_{12} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left( f_1 \alpha_1 + f_2 \alpha_2 + f_2 \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3-151)$$

где  $\rho$  — плотность раствора;  
 $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные веса растворителя и растворенного вещества;  
 $N$  — число Авогадро;  
 $f_1$  и  $f_2$  — молярные концентрации,

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Введем обозначения

$$P_1 = \frac{4\pi}{3} N \alpha_1 = \frac{\nu_1^2 - 1}{\nu_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1}$$

и

$$P_2 = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha_2 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \frac{\nu_2^2 - 1}{\nu_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (3-152)$$

где  $P_1$  — молярная поляризация растворителя; тогда формулу (3-151) можно записать в виде

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2. \quad (3-153)$$

Эта формула позволяет найти  $P_2$ , если измерена молярная поляризация раствора  $P_{12}$ , известны молярные концентрации  $f_1$  и  $f_2$  и молярная поляризация растворителя  $P_1$ . Величину  $P_1$  можно найти, измерив плотность  $\rho_1$  и коэффициент преломления  $\nu_1$  или диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_1$  растворителя. Как следует из (3-152), искомый дипольный момент молекулы

$$\mu_{\text{ж}} = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N} (P_2 - P_{20})}; \quad (3-154)$$

здесь использовано обозначение

$$P_{20} = \frac{\nu_2^2 - 1}{\nu_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2}.$$

Формула (3-154) позволяет вычислить дипольный момент молекулы  $\mu_{ж}$  в жидкости. Дипольный момент  $\mu_{ж}$  отличается от дипольного момента  $\mu_0$  той же молекулы в газе. Дипольные моменты молекул в жидкости должны быть несколько больше, чем в газе, так как при конденсации молекул в жидкость их дипольные моменты увеличиваются вследствие действия реактивного поля. Связь между дипольными моментами  $\mu_{ж}$  и  $\mu_0$  определяется формулой (3-118) теории Онзагера.

Обычно стремятся определить дипольный момент молекулы жидкости в газообразной фазе. Для этой цели можно воспользоваться выражением (3-132). В случае двухкомпонентного разбавленного раствора формула (3-132) упрощается:

$$x_1 \frac{\epsilon - \nu_1^2}{2\epsilon + \nu_1^2} + x_2 \frac{\epsilon - \nu_2^2}{2\epsilon + \nu_2^2} = \frac{4\pi}{3} n_2 \frac{(\nu_2^2 + 2)^2}{3(2\epsilon + \nu_2^2)} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (3-155)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — объемные концентрации неполярной и полярной компонент;

$\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость смеси;

$\nu_1$  и  $\nu_2$  — показатели преломления неполярной и полярной компонент;

$n_2$  — концентрация дипольных молекул в единице объема.

Из соотношения (3-155) получим

$$\mu_0 = \frac{3\sqrt{kT}}{2\sqrt{\pi n_2}(\nu_2^2 + 2)} \sqrt{x_1 \frac{(\epsilon - \nu_1^2)(2\epsilon + \nu_2^2)^2}{2\epsilon + \nu_1^2} + x_2 (\epsilon - \nu_2^2)(2\epsilon + \nu_2^2)} \quad (3-156)$$

Метод разбавленных растворов позволяет с помощью формул (3-154) и (3-156) вычислять дипольные моменты полярных молекул через величины, определяемые экспериментальным путем. Этот метод дает хорошие результаты в случае очень слабых растворов, в которых взаимодействие полярных молекул мало. Если же полярные молекулы ассоциируются, то даже при исследовании сильно разбавленных растворов дипольные моменты полярных молекул определяются с малой точностью.

### 3-12. ПОЛЯРИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Неполярные твердые диэлектрики, в которых наблюдается только электронная поляризация, охватывают валентные кристаллы, например алмаз, молекулярные кристаллы, не содержащие полярных групп, в частности кристаллы нафталина, серы и некоторые другие. Неполярные полимеры также являются диэлектриками, в которых имеет место только электронная

Таблица 3-1  
Свойства твердых неполярных диэлектриков

| Состав и характеристики  | Вещество |             |              |               | полистирол           |
|--|----------|-------------|--------------|---------------|----------------------|
|  | алмаз    | наф-талин   | полиэти-лен  | фторо-пласт-4 |                      |
| Химическая формула . . . . .   | $C_{11}$ | $C_{10}H_8$ | $(C_2H_4)_n$ | $(C_2F_4)_n$  | $[CH_2CH(C_6H_5)]_n$ |
| Плотность $\rho$ , $г/см^3$ . . . . .  | 3,5      | 1,15        | 0,92—0,95    | 2,2—2,3       | 1,04—1,06            |
| Коэффициент линейного расширения $\beta_d \cdot 10^4$ , $\frac{1}{град}$ . . . . .     | —        | —           | 1—5          | 4—5           | 1                    |
| Показатель преломления $\nu$ . . . . .   | 2,4      | 1,58        | 1,55         | 1,43          | 1,5—1,6              |
| Квадрат показателя преломления $\nu^2$ . . . . .                                       | 5,7      | 2,5         | 2,4          | 2,1           | 2,3—2,5              |
| Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ . . . . .                                     | 5,7      | 2,5         | 2,3—2,4      | 1,9—2,2       | 2,5—2,6              |
| Молекулярный вес структурной группы $M$ . . . . .                                      | 12       | 128         | 28           | 100           | 104                  |
| Объем, приходящийся на одну структурную группу, $v_1 \cdot 10^{24}$ , $см^3$ . . . . . | 5,75     | 185         | 48,5         | 72,5          | 166                  |
| Поляризуемость одной структурной группы $\alpha \cdot 10^{24}$ , $см^3$ . . . . .      | 0,84     | 14,6        | 3,7          | 4,6           | 12,6                 |
| Куб «эффективного» радиуса $r_1^3 \cdot 10^{24}$ , $см^3$ . . . . .                    | 1,37     | 44,2        | 11,6         | 17,3          | 39,7                 |
| Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK \cdot 10^4$ . . . . .      | —        | —           | 3—13         | 8,5—11        | 2,5                  |

Примечание.  $r_1^3 = \frac{3}{4\pi} \cdot v_1$ .

поляризация. Свойства некоторых твердых неполярных диэлектриков приведены в табл. 3-1.

Пренебрегая относительно слабыми эффектами, связанными с микронеоднородностями строения полимеров (в частности с наличием кристаллических и аморфных областей в полимерах) и с зависимостью диэлектрической проницаемости кристаллов от направления, для расчета диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  нейтральных твердых диэлектриков можно воспользоваться уравнениями Клаузиуса—Мосотти (3-34) и (3-35). Эти формулы позволяют найти электронную поляризуемость  $\alpha$ , если известны диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , молекулярный вес  $M$  и плотность  $\rho$ . В случае полимеров  $M$  и  $\alpha$  — молекулярный вес и поляризуемость структурной группы полимера. Как видно из данных, приведенных в табл. 3-1, поляризуемость  $\alpha$  близка к объему, приходящемуся на структурную группу.

Изменения диэлектрической проницаемости при повышении температуры или давления связано с изменением числа частиц в единице объема. При повышении температуры  $n$  уменьшается и  $\epsilon$  слабо убывает.

Дифференцируя обе части уравнения (3-34) по температуре, получаем выражение для температурного коэффициента диэлектрической проницаемости твердых неполярных диэлектриков

$$\text{TK}\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = - \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{3\epsilon} \beta_0, \quad (3-157)$$

которое совпадает с аналогичным выражением для  $\text{TK}\epsilon$  неполярных жидкостей. В формуле (3-157)  $\beta_0$  — коэффициент объемного расширения диэлектрика, который примерно в три раза больше коэффициента линейного расширения  $\beta_{\text{л}}$ ,  $\beta_0 = 3\beta_{\text{л}}$ . Выражая в формуле (3-157)  $\beta_0$  через  $\beta_{\text{л}}$ , находим

$$\begin{aligned} \text{TK}\epsilon &= \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = \\ &= - \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{\epsilon} \beta_{\text{л}}. \end{aligned} \quad (3-158)$$

У неполярных диэлектриков, как видно из табл. 3-1,  $\epsilon$  имеет значения 1,9—2,7. При таких  $\epsilon$  уравнение (3-158) дает  $|\text{TK}\epsilon| \approx (2 \div 3) \beta_{\text{л}}$ . Таким образом, диэлектрическая проницаемость неполярных кристаллов уменьшается при повышении температуры. Изменение  $\epsilon$  составляет несколько сотых при повышении температуры на 100° С.

Как видно из табл. 3-2, молекулярная поляризация некоторых неполярных веществ, в частности бензола, слабо изменяется

Таблица 3-2  
Молекулярная поляризация бензола

| Состояние    | Температура, °С | $P_{\text{м}}, \text{См}^3$ [см. (3-35)] |
|--------------|-----------------|--|
| Газообразное | —               | 27,0                                     |
| Жидкое       | 10              | 26,6                                     |
| Твердое      | 5               | 26,7                                     |



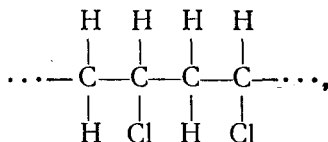
при переходе из газообразного в жидкое и твердое состояния. Следовательно, формула Клаузиуса—Мосотти в общих чертах правильно учитывает взаимодействие молекул при поляризации неполярных веществ. Небольшое изменение молекулярной поляризации с температурой может быть связано с анизотропной поляризуемостью молекул и анизотропными свойствами кристаллов.

### 3-13. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИПОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В дипольных молекулярных кристаллах и в дипольных полимерах наряду с электронной могут наблюдаться упруго-дипольная и дипольно-релаксационная поляризации.

#### Поляризация дипольных полимеров

Вследствие асимметричного строения молекул такие полимеры, как полихлорвинил



являются дипольными, или полярными полимерами. Отдельные звенья молекул этих полимеров, например  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , обладают нескомпенсированным дипольным моментом и могут ориентироваться в электрическом поле, приводя к дипольной поляризации. В отличие от жидких диэлектриков, в которых молекулы обладают некоторой свободой и могут менять ориентацию относительно друг друга, движение звеньев полимерной цепочки затруднено, так как отдельные звенья связаны друг с другом.

Теории Онзагера и Кирквуда можно использовать скорее для качественного, чем для количественного описания процессов поляризации дипольных полимеров. Применение теории Кирквуда затруднено двумя обстоятельствами. Во-первых, неизвестна величина структурного фактора  $g$ , и, во-вторых, рассматриваются установившаяся, стационарная поляризация в постоянном электрическом поле и статическая диэлектрическая проницаемость. При низких температурах поляризация в полимерах устанавливается в течение очень продолжительного времени, поэтому величина поляризации (и диэлектрической проницаемости) полимеров отклоняется от статического значения, даваемого теорией Кирквуда.

В полярных полимерах наблюдаются электронная и дипольная поляризации, причем имеются различные механизмы уста-

новления дипольной поляризации. При очень низких температурах, когда молекулы находятся в жесткозакрепленном положении, возникает электронная и упруго-дипольная поляризация. Качественно упруго-дипольная поляризация описывается новой теорией Дебая. После снятия электрического поля как электронная, так и упруго-дипольная поляризация исчезают в течение очень малого времени порядка  $10^{-15}$  и  $10^{-12}$  сек соответственно. Эти виды поляризации приводят к небольшой величине диэлектрической проницаемости и не сопровождаются релаксационными эффектами.

Как известно, многие полимеры состоят из кристаллических и аморфных областей. При температуре стеклования  $T_c$  аморфные области, а вместе с ними и весь полимер, переходят в высокоэластическое состояние.

При температурах ниже, чем  $T_c$ , аморфные области находятся в стеклообразном состоянии. Молекулы полимеров в этих областях при температурах ниже, чем  $T_c$ , закреплены довольно жестко. Одновременно могут вращаться только отдельные звенья (радикалы) или ограниченные участки молекул. Поэтому при температурах ниже  $T_c$  поляризация требует для своего установления некоторого времени и, таким образом, является дипольно-релаксационной поляризацией. Этот вид дипольно-релаксационной поляризации при температурах ниже  $T_c$ , когда могут изменять свое положение радикалы, называется дипольно-радикальной поляризацией. Дипольно-радикальная поляризация совместно с электронной поляризацией приводит к более высоким значениям  $\epsilon$ , чем электронная и упруго-дипольная поляризация.

Выше температуры стеклования  $T_c$  полимер находится в высокоэластическом состоянии, и одновременно могут двигаться сравнительно большие участки молекул в аморфных областях. Это обуславливает появление дипольно-эластической поляризации с большей величиной  $\epsilon$ , чем при дипольно-радикальной поляризации. Дипольно-эластическая поляризация так же, как и дипольно-радикальная поляризация, является разновидностью дипольно-релаксационной поляризации.

У полимеров имеется связь между электрическими и механическими свойствами. Переход из твердого стеклообразного состояния в упруго-эластическое состояние приводит к возникновению дипольно-эластической поляризации.

Некоторые области полимеров находятся в кристаллическом состоянии. Эти области, называемые кристаллитами, плавятся при температуре  $T_n$ . При очень низких температурах в кристаллитах возможны только электронная и упруго-дипольная поляризации. С повышением температуры отдельные звенья дипольных молекул приобретают способность вращаться, что

приводит к дипольно-радикальной поляризации. Кроме того, с повышением температуры уменьшается степень кристалличности полимеров, аморфные области увеличиваются в объеме и большую роль приобретает дипольно-эластическая поляризация. На процесс поляризации оказывают свое влияние аморфные и кристаллические области. По мере увеличения температуры возрастает свобода движения молекул и их ориентация в электрическом поле, благодаря этому повышается величина  $\epsilon$ . При дальнейшем росте температуры нарушается ориентация диполей вследствие интенсивного теплового движения, и  $\epsilon$  уменьшается. Таким образом, в температурной зависимости диэлектрической проницаемости полярных полимеров наблюдается максимум.

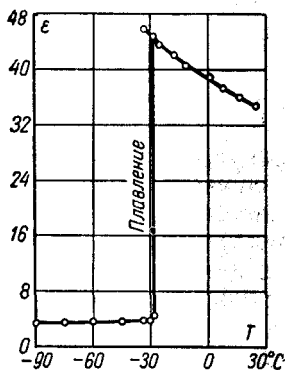


Рис. 3-16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости нитрометана

### Поляризация молекулярных дипольных кристаллов

При низких температурах простые полярные молекулы, такие, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др., образуют дипольные кристаллы. Известным дипольным кристаллом является лед. Помимо поляризации электронного смещения, в этих кристаллах наблюдается упруго-дипольная или дипольно-релаксационная поляризация.

При замерзании полярной жидкости в ряде случаев диэлектрическая проницаемость резко уменьшается вследствие того, что молекулы закрепляются и теряют способность вращаться. Примером такого вещества является нитрометан, у которого диэлектрическая проницаемость при замерзании уменьшается скачком, как показано на рис. 3-16.

В некоторых полярных веществах дипольные молекулы сохраняют свободу вращения и после замерзания. У таких веществ скачка диэлектрической проницаемости при переходе от жидкого к твердому состоянию может не наблюдаться, и диэлектрическая проницаемость кристаллов возрастает при понижении температуры. В качестве примера на рис. 3-17 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости этиленцианида, у которого дипольные молекулы вращаются как в жидкости, так и в кристалле. Только при сравнительно низкой температуре происходит переход от неупорядоченного к упорядоченному состоянию и дипольные молекулы теряют способность вращаться, а диэлектрическая проницаемость резко падает. У некото-

частота которого лежит в диапазоне частот оптических колебаний кристалла, то электрическое поле будет возбуждать в кристалле оптические колебания. Если частота электромагнитного поля лежит вне указанного диапазона частот, колебания в кристалле не возбуждаются, т. е. электромагнитная волна не взаимодействует с кристаллом, легко проходит кристалл без поглощения и слабо отражается от его поверхности. Если частота электромагнитной волны лежит в диапазоне оптических колебаний, то волна сильно поглощается в кристалле и отражается от его поверхности. Кристаллы сильно отражают электромагнитные волны в далекой инфракрасной части спектра. Если на кристалл на-

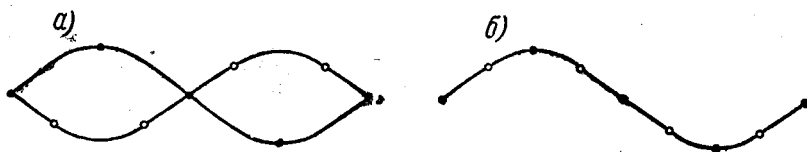


Рис. 3-19. Схематическое изображение смещения ионов при поперечных колебаниях в линейной цепочке, состоящей из двух видов ионов: а — оптические колебания; б — акустические колебания

править пучок света, то отразятся в основном те волны, которые сильно поглощаются в кристалле. Если свет от поверхности кристалла претерпевает несколько последовательных отражений, то отраженный пучок света называется остаточными лучами; частота остаточных лучей лежит в инфракрасной части спектра. Диэлектрическую проницаемость ионных кристаллов можно связать с круговой частотой остаточных лучей  $\omega$ .

Как известно, круговая частота собственных колебаний  $\omega$  материальной точки с массой  $m$  равна

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (3-161)$$

где  $k$  — коэффициент упругой связи. Для определения частоты колебаний бинарных кристаллов в качестве  $m$  следует взять приведенную массу

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (3-162)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы положительного и отрицательного ионов. Из (3-161) и (3-162) имеем

$$k = \omega^2 m = \omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3-163)$$

Коэффициент упругой связи  $k$  определяет смещение иона  $\Delta x$  из положения равновесия под действием силы  $f$ ,

$$f = k\Delta x, \quad \Delta x = \frac{f}{k}.$$

В электрическом поле  $E$  на ионы с зарядом  $q$  действует сила  $f = qE$ . Следовательно, смещение положительного и отрицательного ионов из положения равновесия или относительное удаление (или приближение) двух разноименных ионов

$$\Delta x = \frac{qE}{k}.$$

Если бы ионы находились в положении равновесия, поляризация кристалла равнялась бы нулю. Поляризация связана со смещением ионов из положения равновесия относительно друг друга. Дипольный момент на одну пару ионов

$$\mu_{\text{н}} = \frac{q^2 E}{k}. \quad (3-164)$$

С другой стороны, момент на пару ионов можно представить в виде

$$\mu_{\text{н}} = \alpha_i E. \quad (3-165)$$

Сопоставляя (3-164) и (3-165), получаем

$$\alpha_i = \frac{q^2}{k}.$$

Подставив сюда  $k$  из (3-163), найдем

$$\alpha_i = \frac{q^2}{\omega^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}. \quad (3-166)$$

Умножая числитель и знаменатель в правой части (3-166) на квадрат числа Авогадро, учитывая, что  $m_1 N = M_1$  и  $m_2 N = M_2$ , где  $M_1$  и  $M_2$  — атомные веса ионов, и подставляя значения  $\alpha_i$  в (4-160), получаем формулу Борна для диэлектрической проницаемости

$$\epsilon = \nu^2 + 4\pi \frac{q^2}{\omega^2} nN \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}. \quad (3-167)$$

Число пар ионов в  $1 \text{ см}^3$  можно выразить через плотность кристалла  $\rho$ :

$$\frac{\rho}{M_1 + M_2} = \frac{n}{N}, \quad n = \frac{\rho N}{M_1 + M_2}.$$

Подставив значение  $n$  в (3-167), найдем

$$\epsilon = \nu^2 + 4\pi \frac{q^2}{\omega^2} \cdot \frac{\rho N^2}{M_1 M_2}. \quad (3-168)$$

Выразив в (3-168)  $\omega$  через длину волны остаточных лучей  $\lambda$  и скорость света в пустоте  $c$ , получим

$$\epsilon = v^2 + \frac{q^2}{\pi c^2} \cdot \frac{\lambda^2 \rho N^2}{M_1 M_2}. \quad (3-169)$$

Подставляя сюда численное значение постоянных коэффициентов, находим.

$$\epsilon = v^2 + 3 \cdot 10^6 \frac{\lambda^2 \rho}{M_1 M_2}. \quad (3-170)$$

При выводе формулы Борна предполагалось, что поле, действующее на ионы, равно среднему макроскопическому полю. Как было показано, в неполярных диэлектриках действующее поле равно полю Лорентца [см. (3-31)].

Поскольку в ионных кристаллах наряду с ионной возникает электронная поляризация, постольку действующее поле должно быть усилено, по крайней мере, за счет образования электронной поляризации. При выводе формулы Борна это обстоятельство не учитывалось, поэтому следует ожидать, что она будет давать заниженные значения поляризации и диэлектрической проницаемости.

Как видно из табл. 3-3, в которой сопоставлены значения  $\epsilon$ , вычисленные по формуле Борна и измеренные, формула Борна дает значения диэлектрических проницаемостей, близкие к истинным. Отсюда можно заключить, что при малых  $\epsilon$  величина дей-

Таблица 3-3

Экспериментальная проверка формулы Борна

| Кристалл                    | $\epsilon_0$ | $\lambda, \mu\mu$ | $\epsilon$ , вычисленное из формулы Борна | Экспериментальное значение $\epsilon$ |              |
|-----------------------------|--------------|-------------------|---|---------------------------------------|--------------|
|                             |              |                   |   | минимальное                           | максимальное |
| LiF                         | 1,92         | 32,6              | 8,1                                       | 9,2                                   | 10,0         |
| NaCl                        | 2,33         | 61,1              | 5,3                                       | 5,60                                  | 6,36         |
| KCl                         | 2,17         | 70,7              | 4,3                                       | 4,51                                  | 4,94         |
| AgCl                        | 4,04         | 97                | 8,1                                       | 11,2                                  | 12,6         |
| TlCl                        | 5,10         | 150               | 11,1                                      | 26,5                                  | 34,7         |
| TlBr                        | 5,41         | 202               | 11,0                                      | 29,8                                  | 32,7         |
| RbCl <sub>2</sub>           | 4,50         | 114               | 10,8                                      | 33,5                                  | 37,0         |
| TiO <sub>2</sub><br>(рутил) | 7,3          | 39                | 25,8                                      | 110                                   | 114          |

ствующего поля в ионных кристаллах незначительно превышает величину среднего макроскопического поля. При больших диэлектрических проницаемостях получаются значительные расхождения.

В этом случае необходимо учитывать отклонение величины действующего поля от величины среднего макроскопического поля и в выражении для действующего на ионы поля

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ср}} + \beta P,$$

где  $E_{\text{ср}}$  — среднее макроскопическое поле;  $P$  — поляризация; коэффициент  $\beta$  нельзя считать равным нулю. Величина  $\beta$ , как показывают вычисления, может также отклоняться и от значения  $4\pi/3$ .

Более близкое приближение для формулы Борна для кристаллов типа NaCl предложил Сигети:

$$\epsilon = \nu^2 + \left(\frac{\nu^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{\pi n (q^*)^2}{\omega_t} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}, \quad (3-171)$$

где  $q^*$  — «эффективный» заряд иона;  $\omega_t$  — собственная частота поперечных оптических колебаний. Умножая числитель и знаменатель второго члена в правой части формулы (3-171) на квадрат числа Авогадро и выражая число пар ионов  $n$  через плотность кристалла  $\rho$ , имеем

$$\epsilon = \nu^2 + \left(\frac{\nu^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{\pi (q^*)^2 N^2 \rho}{\omega_t M_1 M_2}. \quad (3-172)$$

Значения  $q^*$ , выраженные в единицах элементарного заряда  $q$ , приведены в табл. 3-4. Между сжимаемостью кристалла  $K_{\text{сж}}$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , как показал Сигети, существует связь

$$\frac{1}{K_{\text{сж}}} = \frac{\epsilon + 2}{6(\nu^2 + 2)} \cdot \frac{m\omega_t}{a}, \quad (3-173)$$

где  $a$  — расстояние между соседними разноименными ионами. Вычисленные и измеренные значения  $K_{\text{ж}}$  сопоставлены в табл. 3-4. Как видно из таблицы, для многих кристаллов имеется

Таблица 3-4

Диэлектрические проницаемости  $\epsilon$  и сжимаемости  $K_{\text{сж}}$   
щелочно-галогидных кристаллов

| Кристалл | $\epsilon$ | $\nu^2$ | $q^*/q$ | $K_{\text{сж. выч}}/K_{\text{сж. экс}}$ |
|----------|------------|---------|---------|---|
| LiF      | 9,27       | 1,92    | 0,87    | 1,0                                     |
| NaF      | 6,0        | 1,74    | 0,93    | 0,83                                    |
| NaCl     | 5,62       | 2,25    | 0,74    | 0,99                                    |
| NaBr     | 5,99       | 2,62    | 0,69    | 1,13                                    |
| NbJ      | 6,60       | 2,91    | 0,71    | 1,05                                    |
| KCl      | 4,68       | 2,13    | 0,80    | 0,96                                    |
| KBr      | 4,78       | 2,33    | 0,76    | 0,95                                    |
| KJ       | 4,94       | 2,69    | 0,69    | 0,99                                    |
| RbCl     | 5,0        | 2,19    | 0,84    | 0,89                                    |
| RbBr     | 5,0        | 2,33    | 0,82    | 0,83                                    |
| RbJ      | 5,0        | 2,63    | 0,89    | 0,66                                    |

удовлетворительное совпадение вычисленных и измеренных значений  $K_{сж}$ . В этой же таблице приводятся величины статической диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления некоторых ионных кристаллов. Диэлектрическая проницаемость многих ионных кристаллов имеет величину порядка 5; обычно значения  $\epsilon$  для ионных кристаллов лежат в интервале от 4 до 10, хотя некоторые ионные кристаллы характеризуются и более высокими диэлектрическими проницаемостями.

Формула Борна (3-168) и формула (3-172) позволяют установить характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости ионных кристаллов. На величину  $\epsilon$  несущественно влияет изменение плотности  $\rho$  при повышении температуры. Уменьшение плотности, т. е. числа поляризующихся частиц в единице объема, ведет к уменьшению показателя преломления  $\nu$ . Однако более важную роль играет изменение частоты оптических колебаний кристалла  $\omega$  или  $\omega_1$ . С увеличением температуры расстояние между ионами увеличивается, взаимодействие между ними ослабевает, т. е. уменьшается коэффициент упругой связи  $k$  и, следовательно, уменьшается  $\omega$ . Решающее значение имеет уменьшение  $\omega$ , а не  $\rho$  при увеличении температуры. Поэтому при повышении температуры диэлектрические проницаемости большинства ионных кристаллов возрастают, как показано на рис. 3-20. Знак температурного коэффициента диэлектрической проницаемости зависит от преобладающего вида поляризации. Если преобладает упруго-ионная поляризация, то вследствие ослабления коэффициента упругой связи  $k$  при повышении температуры поляризация и диэлектрическая проницаемость возрастают и знак  $TK_\epsilon$  положителен. Если преобладает электронная поляризация, что характерно для соединений, содержащих ион титана  $Ti^{4+}$ , то вследствие уменьшения плотности при возрастании температуры диэлектрическая проницаемость убывает и знак  $TK_\epsilon$  отрицателен.

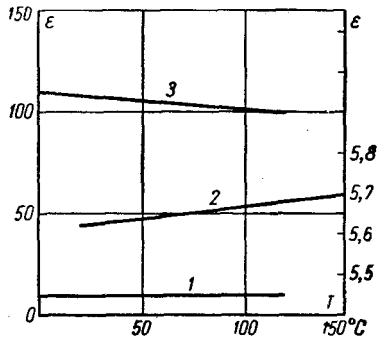


Рис. 3-20. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ионных кристаллов.

1 — для корунда  $Al_2O_3$  (слабое возрастание  $\epsilon$  с температурой, незаметное в выбранном масштабе; значение  $\epsilon$  указано на левой шкале); 2 — для каменной соли  $NaCl$  (значение  $\epsilon$  указано на правой шкале); 3 — для рутила  $TiO_2$  (значение  $\epsilon$  указано на левой шкале)

понижение  $\omega$ , а не  $\rho$  при увеличении температуры. Поэтому при повышении температуры диэлектрические проницаемости большинства ионных кристаллов возрастают, как показано на рис. 3-20. Знак температурного коэффициента диэлектрической проницаемости зависит от преобладающего вида поляризации. Если преобладает упруго-ионная поляризация, то вследствие ослабления коэффициента упругой связи  $k$  при повышении температуры поляризация и диэлектрическая проницаемость возрастают и знак  $TK_\epsilon$  положителен. Если преобладает электронная поляризация, что характерно для соединений, содержащих ион титана  $Ti^{4+}$ , то вследствие уменьшения плотности при возрастании температуры диэлектрическая проницаемость убывает и знак  $TK_\epsilon$  отрицателен.

Надо отметить, что в кристаллах с повышенной диэлектрической проницаемостью следует учитывать отклонение величин



действующего поля от величины среднего макроскопического поля, что не принималось во внимание при выводе формулы Борна.

### 3-15. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С БОЛЬШОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Ионные кристаллы с высокой диэлектрической проницаемостью можно подразделить на два класса. К первому относятся кристаллы, в которых обнаруживается особый вид поляризации — спонтанная поляризация. Такие кристаллы принадлежат к сегнетоэлектрикам, и процессы их поляризации рассматриваются в главе пятой. Ко второму классу относятся кристаллы, в которых высокое значение  $\epsilon$  обусловлено электронным и ионным механизмами поляризации, а сегнетоэлектрические свойства не наблюдаются.

Многие виды конденсаторной керамики с высоким значением  $\epsilon$  содержат в своем составе кристаллы рутила  $\text{TiO}_2$  или его соединений, например перовскит  $\text{CaTiO}_3$ . При определении диэлектрической проницаемости таких кристаллов необходимо вычислить величину локального электрического поля, действующего на ионы в кристаллах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaTiO}_3$ .

Как отмечалось при вычислении поля Лорентца, локальное поле  $E_{\text{л}}$ , действующее на молекулу или ион, можно представить в виде суммы полей: среднего макроскопического  $E_{\text{ср}}$ , поля связанных зарядов молекул или ионов на поверхности сферы Лорентца  $E_1$  и поля  $E_2$ , создаваемого молекулами или ионами, находящимися внутри сферы,

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ср}} + E_1 + E_2.$$

Поле

$$E_1 = \frac{4\pi}{3} P, \quad (3-174)$$

где  $P$  — поляризация диэлектрика.

Для нейтральных диэлектриков результирующее поле  $E_2$  молекул или атомов, находящихся внутри сферы, равнялось нулю ( $E_2 = 0$ ). В случае ионных кристаллов с большой диэлектрической проницаемостью напряженность  $E_2$  отличается от нуля; кроме того, напряженности поля, действующего на различные ионы, могут быть различны, причем равнодействующая суммы всех сил, действующих на положительные и отрицательные ионы в однородном электрическом поле, должна равняться нулю. Учитывая (3-174), выражение для локального поля можно записать в следующем виде

$$E_{\text{л}} = E_{\text{ср}} + \frac{4\pi}{3} P + E_2.$$

Вычислением поля  $E_2$  в кристаллах рутила  $\text{TiO}_2$  занимался Г. И. Сканави, который называл поле  $E_2$  добавочным полем и обозначал через  $E_{\text{доб}}$ . Взаимное расположение ионов титана и кислорода в рутиле показано на рис. 3-21. При помещении кристалла во внешнее электрическое поле ионы поляризуются, тем самым вследствие электронной поляризации возникает индуцированный дипольный момент и создается добавочное поле, действующее на ионы титана и кислорода. Если внешнее поле направлено вдоль главной кристаллической оси, то величина до-

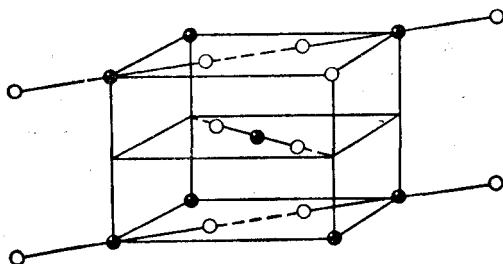


Рис. 3-21. Кристаллическая решетка рутила  $\text{TiO}_2$

бавочного поля выражается следующей суммой

$$E_{\text{доб } l} = \sum_{j=1}^N \frac{2z_j^2 - (x_j^2 + y_j^2)}{(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{5/2}} \alpha_j E_j, \quad (3-175)$$

где  $\alpha_j$  — поляризуемость ионов окружения;  $E_j$  — напряженность поля, действующего на каждый ион окружения;  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  — координаты иона окружения относительно рассматриваемого иона, находящегося в центре сферы. Индекс  $l$  относится к рассматриваемому иону, индекс  $j$  — к ионам окружения;  $N$  — число ионов окружения, находящихся внутри сферы Лорентца.

В сумме (3-175) каждый из членов представляет собой проекцию вектора напряженности электрического поля, создаваемого одним из соседних ионов, на направление оси  $z$ . Направление оси  $z$  совпадает с направлением внешнего электрического поля и главной кристаллической оси кристалла. Например, член

$$\frac{2z_j^2 - (x_j^2 + y_j^2)}{(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{5/2}} \alpha_j E_j$$

является проекцией на направление оси  $z$  электрического поля, создаваемого  $j$ -м ионом окружения, находящимся в точке с координатами  $x_j$ ,  $y_j$  и  $z_j$ , причем начало координат помещено в центре сферы Лорентца, где находится ион, для которого

вычисляется действующее поле. Произведение  $\alpha_j E_j$  есть индуцированный электрический момент  $j$ -го иона окружения.

Для упрощения расчетов сумму (3-175) можно разбить на несколько слагаемых, каждое из которых распространяется только по ионам окружения, имеющим одинаковую поляризуемость  $\alpha$  и одинаковое расположение в решетке; величины  $\alpha$  и  $E$  одинаковы и могут быть вынесены из-под знака суммы. В частности, добавочное внутреннее поле, создаваемое ионами окружения  $k$ -го вида, определяется суммой

$$E_{\text{доб.}lk} = \alpha_k E_k \sum_{j=1}^N \frac{2z_j^2 - (x_j^2 + y_j^2)}{(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{5/2}}, \quad (3-176)$$

где сумма

$$\sum_{j=1}^N \frac{2z_j^2 - (x_j^2 + y_j^2)}{(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{5/2}} = C_{lk} \quad (3-177)$$

зависит только от геометрического строения решетки и может быть названа структурным коэффициентом внутреннего поля.

Структурный коэффициент  $C_{lk}$  позволяет определить добавочное поле, действующее со стороны ионов  $k$ -го вида на ион вида  $l$ , если известна поляризуемость ионов вида  $k$  и поле, действующее на них. Если решетка содержит  $m$  ионов разного вида, т. е. разного геометрического расположения, то число структурных коэффициентов равно  $m^2$ . Для рутила  $m = 2$ , если считать, что его кристаллическая решетка является строго координационной и число структурных коэффициентов равно 4. Для решетки типа перовскита  $m = 4$  и число структурных коэффициентов 16. В решетке перовскита содержатся ионы трех видов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ; приходится учитывать различное геометрическое расположение ионов кислорода, как это видно из рис. 3-22, где различно расположенные ионы кислорода обозначены  $\text{O}'$  и  $\text{O}''$ . Например, пусть внешнее поле направлено сверху вниз. Проведем в направлении поля линии через ионы  $\text{O}'$  и  $\text{O}''$ . Тогда на линиях, проходящих через ионы  $\text{O}'$ , будут находиться ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{O}'$ , а на линиях, проходящих через ионы  $\text{O}''$ , будут лежать только ионы  $\text{O}''$ .

В зависимости от расположения соседних ионов, поле которых вычисляется, структурные коэффициенты внутреннего поля могут иметь положительные или отрицательные значения. Как видно из рис. 3-23, поле, действующее на ион  $A$  со стороны индуцированного диполя  $B$ , совпадает с направлением среднего поля, а поле, действующее со стороны иона  $C$ , противоположно полю  $E_{\text{ср}}$ . Если структурный коэффициент вычисляется для таких ионов окружения, которые большей частью создают поле,

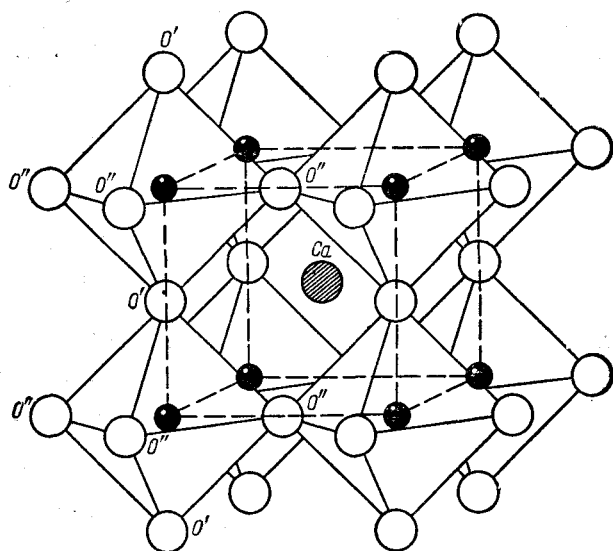


Рис. 3-22. Кристаллическая решетка перовскита  $\text{CaTiO}_3$

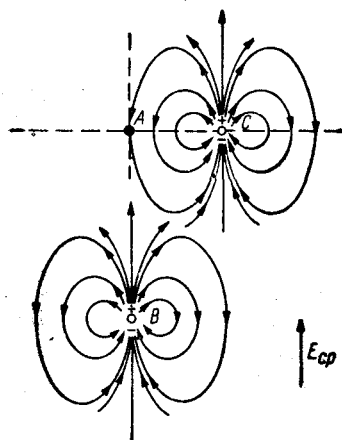


Рис. 3-23. Картина поля, действующего на ион  $A$  со стороны различным образом расположенных ионов  $B$  и  $C$

совпадающее с направлением внешнего поля, то структурный коэффициент положителен. В противном случае он отрицателен.

Для решетки рутила и решетки типа перовскита Г. И. Сканави вычислил структурные коэффициенты [т. е. вычислил сумму (3-177)], учитывая поле примерно от 150 ионов окружения. Этот расчет дает весьма приближенные результаты.

Для диэлектрической проницаемости рутила Г. И. Сканави получил формулу, которую приближенно можно записать в следующем виде:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi n}{3} \cdot \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_i^+}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22} - \alpha_i^+ C_{21}}, \quad (3-178)$$

где  $n$  — число ионов  $Ti^{4+}$  в  $1 \text{ см}^3$ ;

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — поляризуемости ионов  $Ti^{4+}$  и  $O^{2-}$  соответственно;

$\alpha_i^+$  — поляризуемость ионного смещения на одну группу  $TiO_2$ ;

$C_{11}$  — структурный коэффициент внутреннего поля, действующего на ион  $Ti^{4+}$  со стороны окружающих его ионов  $Ti^{4+}$ ;

$C_{21}$  — структурный коэффициент внутреннего поля, действующего на ион  $O^{2-}$  со стороны ионов  $Ti^{4+}$ ;

$C_{22}$  — структурный коэффициент внутреннего поля, действующего на ион  $O^{2-}$  со стороны окружающих его ионов  $O^{2-}$ .

Из этой формулы можно получить формулу, связывающую оптическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = \nu^2$  со структурными коэффициентами и поляризуемостями ионов.

При частотах электрического поля порядка  $10^{15} \text{ сек}^{-1}$ , т. е. при частотах видимого света, ионная поляризация не возникает; тогда, полагая в формуле (3-178)  $\alpha_i^+ = 0$ , для оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \nu^2$  получаем выражение

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 1} = \frac{4\pi n}{3} \cdot \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22}}. \quad (3-179)$$

Сопоставив уравнения (3-178) и (3-179), можно объяснить большую величину диэлектрической проницаемости рутила. Как показывают расчеты,  $\alpha_i^+ \approx 1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ , т. е. ионная поляризуемость рутила имеет значение такого же порядка, что и электронная поляризуемость ионов, и несколько меньше величины ионной поляризуемости других кристаллов. Большая величина  $\epsilon$  по Сканави обусловлена тем, что добавочное внутреннее поле, возникающее вследствие ионной поляризации, направлено в решетке рутила по внешнему полю и резко увеличивает электронную поляризацию. Математически это выражается в том, что

вследствие существования ионной поляризуемости в формуле (3-178) не только увеличивается числитель, но и уменьшается знаменатель, что существенно влияет на величину  $\epsilon$ , приводя к ее большим значениям. Таким образом, поляризация в кристаллах рутила в значительной мере является электронной поляризацией. Этот факт подтверждается тем, что коэффициент  $T\kappa_\epsilon$  рутила отрицателен, как это имеет место при электронной поляризации. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов рутила представлена на рис. 3-20.

По иному объясняют высокое значение диэлектрической проницаемости рутила Н. П. Богородицкий, И. А. Митюрева и И. Д. Фридберг, допуская, что большая величина диэлектрической проницаемости  $TiO_2$  обусловлена влиянием ковалентных связей в кристаллах рутила.

### 3-16. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Многие твердые диэлектрики, применяемые в технике, представляют собой сложные смеси двух или нескольких веществ. В общем случае расчет диэлектрической проницаемости многофазной смеси сложен. Для двухфазной смеси предложены формулы, которые позволяют производить оценку диэлектрической проницаемости смеси  $\epsilon$ , если известны диэлектрические проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , объемные концентрации  $x_1$  и  $x_2 = 1 - x_1$  и распределение первой и второй компонент. Для диэлектриков, являющихся гетерогенной смесью двух составляющих с близкими значениями диэлектрических проницаемостей, Лихтенекер предложил формулу

$$\epsilon^k = x_1 \epsilon_1^k + (1 - x_1) \epsilon_2^k, \quad (3-180)$$

где показатель степени  $k$  определяется взаимным расположением компонент.

Эта формула может быть использована для расчета диэлектрической проницаемости слоистых диэлектриков. Если электрическое поле перпендикулярно слоям, то  $k = -1$  и выражение (3-180) принимает вид

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{x_1}{\epsilon_1} + \frac{1 - x_1}{\epsilon_2}. \quad (3-181)$$

Если же вектор электрического поля направлен вдоль слоев, то  $k = 1$  и

$$\epsilon = x_1 \epsilon_1 + (1 - x_1) \epsilon_2. \quad (3-182)$$

Формулы (3-181) и (3-182) могут быть получены, если конденсатор с двуслойным диэлектриком рассматривать с помощью эквивалентной схемы замещения, состоящей из двух конденсаторов,

включенных последовательно в первом случае и параллельно во втором.

Если смесь состоит из двух мелкодисперсных хорошо перемешанных фаз, то  $k \rightarrow 0$  и формулу (3-180) следует преобразовать. Дифференцируя (3-180) и деля на  $k$ , находим

$$\varepsilon^{k-1} d\varepsilon = x_1 \varepsilon_1^{k-1} d\varepsilon_1 + (1 - x_1) \varepsilon_2^{k-1} d\varepsilon_2.$$

Положив здесь, что  $k \rightarrow 0$ , получим

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = x_1 \frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + (1 - x_1) \frac{d\varepsilon_2}{\varepsilon_2}. \quad (3-183)$$

Интегрирование (3-183) дает

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + (1 - x_1) \ln \varepsilon_2 + C. \quad (3-184)$$

Произвольная постоянная интегрирования  $C$  не зависит от содержания компонент, поэтому ее можно выбрать так, чтобы выражение (3-184) удовлетворялось в частных случаях; например, полагая  $x_1 = 1$  и  $\varepsilon = \varepsilon_1$ , находим, что  $C = 0$ . Следовательно,

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + (1 - x_1) \ln \varepsilon_2. \quad (3-185)$$

Диэлектрическую проницаемость статистической двухкомпонентной смеси, в которой частицы расположены хаотично, В. И. Оделевский рассчитывает по формуле

$$\varepsilon = A + \sqrt{A^2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2}}, \quad (3-186)$$

где

$$A = \frac{(3x_1 - 1)\varepsilon_1 + (3x_2 - 1)\varepsilon_2}{4}. \quad (3-187)$$

В некоторых случаях двухкомпонентная смесь представляет собой матричную систему, первая компонента которой окружает равномерно распределенные в ней невтынутые включения второй компоненты. Для такой системы диэлектрическую проницаемость согласно В. И. Оделевскому находят по формуле

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{x_2}{\frac{1-x_2}{3} + \frac{x_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \right). \quad (3-188)$$

Этой формулой можно пользоваться, если  $x_2 \neq 1$ .

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

# ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

### 4-1. ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПОСТОЯННОГО ПОЛЯ

Процесс поляризации диэлектрика происходит в течение некоторого времени; поэтому величина поляризации связана с частотой действующего переменного поля. Однако прежде чем изучать процессы, происходящие в диэлектрике на переменном напряжении, рассмотрим, как возникает и исчезает поляризация при включении и выключении постоянного напряжения.

Пусть в момент  $t = 0$  в однородном изотропном диэлектрике создается однородное электрическое поле с напряженностью  $E$ . После включения электрического поля в течение  $10^{-15} - 10^{-12}$  сек (т. е. практически безынерционно) в диэлектрике возникают поляризация электронного смещения и упруго-ионная или упруго-дипольная поляризация. Поляризацию, которая устанавливается за  $10^{-12}$  сек или за меньший промежуток времени, будем называть безынерционной и обозначать  $P_0$ . Величина  $P_0$  определяется через  $\epsilon_0$ :

$$P_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E = \frac{\nu^2 - 1}{4\pi} E, \quad (4-1)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость, которую имеет диэлектрик в области частот видимого света;  $\epsilon_0$  равняется квадрату показателя преломления  $\nu$ , т. е.  $\epsilon_0 = \nu^2$ , и называется оптической диэлектрической проницаемостью.

Индукцированные моменты молекул

$$\mu_{\text{и}} = \alpha_{\text{э}} E_{\text{л. о.}}$$

обуславливающие «безынерционную» поляризацию, сравнительно невелики, поскольку величина поляризующего поля Лорентца

$$E_{\text{л. о.}} = E + \frac{4\pi}{3} P_0$$

в первые моменты после включения напряжения мала,



Если изобразить изменение поляризации  $P$  диэлектрика со временем  $t$ , истекшим после включения напряжения, то возрастание «безынерционной» поляризации на графике изобразится скачкообразным увеличением поляризации до величины  $P_0$  в момент включения напряжения (рис. 4-1).

Релаксационная поляризация, которую мы будем также называть инерционной поляризацией и обозначать  $P_p$ , устанавливается в течение продолжительного времени  $t_n > 10^{-10}$  сек. В некоторых случаях  $t_n$  может иметь порядок секунд и даже минут. Изменение релаксационной поляризации со временем показано на рис. 4-1, где  $P_{p.c}$  — установившееся значение релаксационной поляризации в постоянном электрическом поле, которое действует в течение достаточно продолжительного времени. Поляризация диэлектрика в постоянном электрическом поле (статическая)  $P_c$  складывается из «безынерционной» поляризации  $P_0$  и поляризации  $P_{p.c}$ :

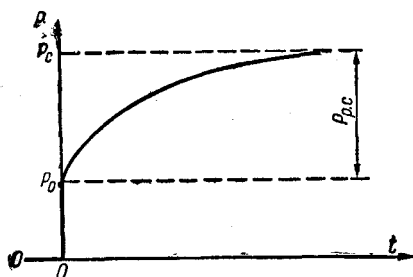


Рис. 4-1. Изменение поляризации диэлектрика со временем при включении электрического поля

$$P_c = P_0 + P_{p.c} \quad (4-2)$$

Величина  $P_c$  определяется через статическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_c$ , которую имеет диэлектрик в постоянном электрическом поле,

$$P_c = \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} E. \quad (4-3)$$

Из выражений (4-1), (4-2) и (4-3) можно найти установившееся значение релаксационной поляризации

$$P_{p.c} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E = \frac{\epsilon_c - \nu^2}{4\pi} E. \quad (4-4)$$

Известны такие разновидности инерционной поляризации, как дипольно-ориентационная, ионно- и электронно-релаксационная, миграционная (междуслойная) и некоторые другие виды поляризации. Необходимо отметить, что инерционной является и некоторая часть электронной поляризации. Инерционность некоторой части электронной поляризации обусловлена тем, что по мере возрастания релаксационной поляризации  $P_p$  от нуля до  $P_{p.c}$  увеличиваются индуцированные дипольные мо-

менты молекул, потому что поле Лорентца возрастает от величины  $E_{л.о}$  до величины

$$E_{л.с} = E + \beta P_c, \quad (4-5)$$

где  $\beta$  — коэффициент внутреннего поля.

Инерционная электронная поляризация обязательно связана с тем или иным видом релаксационной поляризации. Если в диэлектрике нет других механизмов поляризации, кроме электронной и упруго-ионной, то в таком диэлектрике эти два вида поляризации будут «безынерционными».

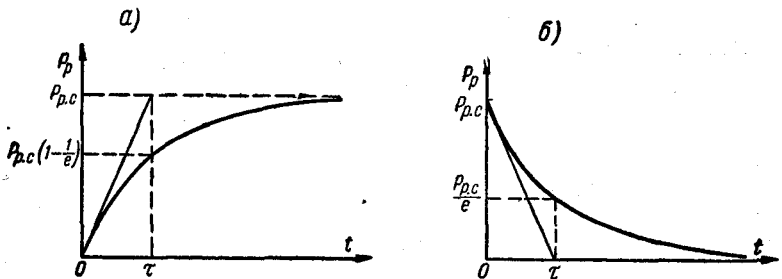


Рис. 4-2. Возрастание релаксационной поляризации  $P_p$  при включении электрического поля в момент  $t = 0$  (а); уменьшение  $P_p$  при выключении электрического поля в момент  $t = 0$  (б)

При наличии в диэлектрике нескольких механизмов релаксационной поляризации поляризация со временем изменяется по сложному закону. Если же имеется только одна разновидность релаксационной поляризации и связанная с ней инерционная часть электронной поляризации, приближенно можно считать, что инерционная поляризация  $P_p$  экспоненциально возрастает со временем  $t$ :

$$P_p = P_{p.c} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \quad (4-6)$$

где  $\tau$  — время релаксации поляризации;  $t$  — время, прошедшее после включения напряжения;  $P_{p.c}$  — установившееся значение релаксационной поляризации при  $t \rightarrow \infty$  (рис. 4-2, а).

После выключения электрического поля поляризация уменьшается и через достаточно большое время  $t$  практически обращается в нуль, т. е. диэлектрик переходит в неполяризованное состояние (рис. 4-2, б). Релаксационная поляризация относительно медленно изменяется со временем после изменения напряженности поля.

Уменьшение релаксационной поляризации со временем  $t$  после выключения поля приближенно описывается экспоненциальной зависимостью

$$P_p = P_{p.c} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-7)$$

где  $P_{p.c}$  — величина релаксационной поляризации в момент выключения поля  $t = 0$ ;  $P_p$  — релаксационная поляризация в момент времени  $t$ .

Как вытекает из уравнения (4-3) и как показано на рис. 4-2, б, за время  $t = \tau$  релаксационная поляризация уменьшается в  $e$  раз.

Дифференцируя (4-7), находим, что за время  $dt$  релаксационная поляризация  $P_p$  уменьшается на

$$dP_p = -P_{p.c} e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} = -P_p \frac{dt}{\tau}.$$

Таким образом, уменьшение поляризации за интервал времени  $dt$  пропорционально величине релаксационной поляризации  $P_p$ , существующей в данный момент.

Изменение поляризации связано с молекулярными процессами. Рассмотрим более детально закономерности при включении или выключении постоянного поля. Будем предполагать, что любая молекула диэлектрика в течение некоторого времени находится в закрепленном состоянии, после чего освобождается и переориентируется, опять закрепляется, находится в новом состоянии некоторое время, затем снова освобождается, и процесс переориентировки повторяется. В среднем молекула в одном закрепленном положении проводит время  $\tau_{ж}$ , которое называется средним временем оседлой жизни молекулы. Вероятность того, что молекула за время  $dt$  освободится и переориентируется, равняется  $\frac{dt}{\tau_{ж}}$ .

В единице объема диэлектрика за время  $dt$  переориентируются  $dn$  молекул,

$$dn = n \frac{dt}{\tau_{ж}}, \quad (4-8)$$

где  $n$  — число молекул в единице объема диэлектрика. Пока молекула находится в закрепленном состоянии, она не изменяет направления своего дипольного момента, и, следовательно, величина проекции момента на направление внешнего поля не изменяется. Освобождаясь, молекулы ориентируются так, что среднее значение проекции дипольного момента на направление внешнего электрического поля определяется величиной поля Лорентца, существующего во время переориентации. Поскольку

при изменении внешнего электрического поля меняется величина поля Лорентца, постольку изменяется и среднее значение проекции дипольного момента переориентирующихся молекул.

Пусть в диэлектрике в течение продолжительного времени действовало электрическое поле  $E$  и установилась поляризация  $P_c$ . Локальное поле при этом определяется выражением (4-5), в котором мы положили коэффициент внутреннего поля  $\beta = \frac{4}{3}$ .

После выключения внешнего электрического поля  $E$  локальное поле уменьшится вследствие исчезновения  $E$  и безынерционной поляризации  $P_0$ , которая согласно (4-2) является частью полной поляризации. После выключения внешнего поля, при  $E = 0$ , величина локального поля  $E_l$  определяется только релаксационной поляризацией  $P_p$  и равняется

$$E_l = \frac{4\pi}{3} P_p.$$

В момент выключения внешнего электрического поля релаксационная поляризация  $P_p$  равняется  $P_{p.c}$ .

Действуя на молекулы, локальное поле индуцирует электрические моменты

$$\mu_i = \alpha_s E_l,$$

где  $\alpha_s$  — электронная поляризуемость. Инерционная часть электронной поляризации равна

$$P_{э.р} = n\alpha_s E_l = \frac{4\pi}{3} n\alpha_s P_p. \quad (4-9)$$

Релаксационная поляризация  $P_p$  складывается из инерционной электронной поляризации  $P_{э.р}$  и дипольно-релаксационной поляризации  $P_{д.р}$ :

$$P_p = P_{э.р} + P_{д.р}. \quad (4-10)$$

Инерционная часть электронной поляризации  $P_{э.р}$  составляет заметную долю релаксационной поляризации  $P_p$ . Выражение для  $P_{э.р}$  можно с некоторым приближением найти, воспользовавшись уравнением Клаузиуса—Мосотти

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha_s; \quad (4-11)$$

из (4-9) и (4-11) имеем

$$P_{э.р} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} P_p. \quad (4-12)$$

Из (4-10) и (4-12) найдем, какую часть релаксационной поляризации составляет дипольно-релаксационная поляризация

$$P_{д.р} = P_p - P_{э.р} = \frac{3}{\epsilon_0 + 2} P_p. \quad (4-13)$$

При изменении  $P_{д.р}$  пропорционально изменяется и релаксационная поляризация  $P_p$ , т. е. со временем  $P_{д.р}$  и  $P_p$  изменяются одинаково.

Рассмотрим изменение дипольно-релаксационной поляризации со временем после выключения внешнего электрического поля  $E$ . Пусть в некоторый момент  $t$  имеется дипольно-релаксационная поляризация  $P_{д.р}$ . Средняя проекция дипольного момента молекулы на направление, вдоль которого действовало внешнее электрическое поле, равняется

$$\mu_t = \frac{P_{д.р}}{n}, \quad (4-14)$$

где  $n$  — число молекул в единице объема диэлектрика.

За время  $dt$  в единице объема диэлектрика освободятся  $dn$  молекул, которые под действием локального поля  $E_d$  переориентируются так, что средняя величина проекции их дипольного момента составит

$$\mu_{t+dt} = \alpha_d E_d = \alpha_d \frac{4\pi}{3} P_p = \frac{4\pi}{3} \alpha_d \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{3} P_{д.р}, \quad (4-15)$$

где  $\alpha_d$  — дипольно-ориентационная поляризуемость.

Изменение дипольно-релаксационной поляризации  $dP_{д.р}$  за время  $dt$ , связанное с переориентацией  $dn$  молекул, равняется

$$dP_{д.р} = -(\mu_t - \mu_{t+dt}) dn.$$

Подставляя сюда  $\mu_t$  и  $\mu_{t+dt}$  из (4-14) и (4-15), находим

$$dP_{д.р} = -P_{д.р} \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_d n \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right) \frac{dn}{n}.$$

Учитывая (4-8), получаем

$$dP_{д.р} = -P_{д.р} \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_d n \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right) \frac{dt}{\tau_{ж}}. \quad (4-16)$$

Введя обозначение

$$\tau = \frac{\tau_{ж}}{1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_d n \frac{\epsilon_0 + 2}{3}}, \quad (4-17)$$

уравнение (4-16) запишем в виде

$$dP_{д.р} = -P_{д.р} \frac{dt}{\tau}. \quad (4-18)$$

Умножив обе части (4-18) на  $\frac{\epsilon_0 + 2}{3}$  и приняв во внимание (4-13), получим

$$dP_p = -P_p \frac{dt}{\tau}. \quad (4-19)$$

Интегрируя (4-19), находим, что  $P_p$  уменьшается со временем по закону

$$P_p = P_{p.c} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-20)$$

где  $P_{p.c}$  — значение релаксационной поляризации в момент  $t = 0$ .

Время релаксации поляризации  $\tau$  связано со средним временем оседлой жизни молекулы  $\tau_{ж}$  соотношением (4-17). С увеличением  $\tau_{ж}$  возрастает  $\tau$ . В знаменатель выражения (4-17) входит коэффициент внутреннего поля  $\beta$ , который принят равным  $4\pi/3$ . Если бы локальное поле  $E_{л}$  равнялось внешнему полю  $E$  и  $\beta$  равнялось нулю, то в знаменателе (4-17) вместо  $4\pi/3$  стоял бы множитель нуль и время релаксации поляризации равнялось бы среднему времени оседлой жизни молекулы:  $\tau = \tau_{ж}$ . В этом случае при первом же освобождении молекулы переориентировались бы так, что средняя величина проекции их дипольного момента на какое-либо направление равнялась бы нулю. С увеличением коэффициента  $\beta$  возрастает время  $\tau$ .

Предполагая, что  $\beta = \frac{4\pi}{3}$ , время релаксации поляризации можно выразить через статическую  $\epsilon_c$  и оптическую  $\epsilon_0$  диэлектрические проницаемости. В случае, когда  $\beta = \frac{4\pi}{3}$ , действующее на молекулу поле равно полю Лорентца и справедлива формула Клаузиуса—Мосотти

$$\frac{\epsilon_c - 1}{\epsilon_c + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha_s + \frac{4\pi}{3} \alpha_d n.$$

Отсюда, учитывая (4-11), находим

$$\frac{4\pi}{3} \alpha_d n = \frac{\epsilon_c - 1}{\epsilon_c + 2} - \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}. \quad (4-21)$$

Выполнив простые преобразования, из (4-17) и (4-21) получим

$$\tau = \frac{\epsilon_c + 2}{\epsilon_0 + 2} \tau_{ж}. \quad (4-22)$$

Коэффициент  $\frac{\epsilon_c + 2}{\epsilon_0 + 2}$  связан с предположением, что действующее поле равно полю Лорентца. При значениях  $\beta$ , отличных от  $4\pi/3$ , в формуле (4-22) коэффициент будет иметь другое значение.

Из (4-22) вытекает, что время релаксации поляризации  $\tau$  может значительно превышать среднее время оседлой жизни молекулы  $\tau_{ж}$ .

#### 4-2. ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ НАПРЯЖЕННОСТЕЙ

Пусть электрическое поле  $E$  действовало в течение продолжительного времени, так что установилась поляризация  $P_c$ . Затем электрическое поле уменьшилось на величину  $\Delta E$ . Очевидно, что статическое значение поляризации должно уменьшиться на

$$\Delta P_c = \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} \Delta E.$$

При уменьшении электрического поля на  $\Delta E$  безынерционная поляризация уменьшается на

$$\Delta P_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \Delta E.$$

Релаксационная поляризация  $\Delta P_p$  убывает со временем по закону

$$\Delta P_p = \Delta P_{p.c} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где  $t$  — время, истекшее после уменьшения электрического поля на  $\Delta E$ ;  $\Delta P_{p.c}$  — неравновесная часть релаксационной поляризации в момент  $t = 0$ ,

$$\Delta P_{p.c} = \Delta P_c - \Delta P_0 = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \Delta E.$$

Согласно принципу суперпозиции результаты изменения напряженности в моменты  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и т. д. можно рассматривать независимо друг от друга. Например, если в моменты времени  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  напряженность электрического поля уменьшится на  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  и  $\Delta E_3$  соответственно, то в эти моменты времени безынерционная поляризация уменьшится на

$$\Delta P_{0i} = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \Delta E_i,$$

а релаксационная поляризация будет изменяться со временем  $t$  по закону

$$\Delta P_p = \Delta P_{p.c1} e^{-\frac{t-t_1}{\tau}} + \Delta P_{p.c2} e^{-\frac{t-t_2}{\tau}} + \Delta P_{p.c3} e^{-\frac{t-t_3}{\tau}},$$

где второе и третье слагаемые отличны от нуля при условии, что  $t > t_2$  и  $t > t_3$  соответственно и

$$\Delta P_{p, ct} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \Delta E_t, \quad (4-23)$$

где  $i = 1, 2, 3$ .

Принцип суперпозиции позволяет исследовать изменение поляризации со временем в тех случаях, когда напряженность со временем изменяется по сложному закону. Например, пусть средняя напряженность  $E$  изменяется со временем  $t$  по произвольному закону  $E = E(t)$ , так что в момент  $t_1$  напряженность имеет величину  $E = E(t_1)$ . Поле  $E(t_1)$ , действуя в течение времени  $dt$ , создает релаксационную поляризацию

$$dP_p = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E(t_1) \frac{dt}{\tau}.$$

Это выражение для  $dP_p$  можно получить, если продифференцировать по времени равенство (4-6) и затем положить в начальный момент времени  $t = 0$  и в формуле (4-23) принять  $\Delta E_t = E(t_1)$ . После выключения электрического поля в момент  $t_1 + dt$  релаксационная поляризация будет убывать по закону

$$dP_{p1} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E(t_1) e^{-\frac{t-t_1}{\tau}} \frac{dt}{\tau}.$$

Применяя принцип суперпозиции, будем считать, что в момент  $t_1 + dt = t_2$  выключается поле  $E(t_1)$  и включается поле  $E(t_2)$ , в момент  $t_3 = t_2 + dt$  выключается поле  $E(t_2)$  и включается поле  $E(t_3)$  и т. д.; так представится изменение поля со временем. Вследствие изменения электрического поля будет изменяться поляризация. В момент  $t$  релаксационная поляризация

$$P_p = \int dP_{pi} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \int_{-\infty}^t E(t_i) e^{-\frac{t-t_i}{\tau}} \frac{dt_i}{\tau}. \quad (4-24)$$

В этом выражении учитывается изменение электрического поля за бесконечный промежуток времени. Если до момента времени, равного  $t_0$ , электрическое поле было равно нулю, то нижний предел интегрирования в формуле можно положить равным  $t_0$ . Однако его можно оставить равным  $-\infty$ , так как интеграл от  $-\infty$  до  $t_0$  будет равен нулю, если  $E(t_i) = 0$  при  $t_i < t_0$ .

Изменение поляризации в изменяющемся со временем электрическом поле можно найти, сложив безынерционную и



релаксационную поляризацию. Из (4-1) и (4-24) получим

$$P(t) = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E(t) + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \int_{-\infty}^t E(t_i) e^{-\frac{t-t_i}{\tau}} \frac{dt_i}{\tau}, \quad (4-25)$$

где  $P(t)$  — поляризация в момент  $t$ ;  $E(t)$  и  $E(t_i)$  — напряженность электрического поля в моменты  $t$  и  $t_i$ .

#### 4-3. ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СО ВРЕМЕНЕМ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Пусть электрическое поле со временем изменяется по закону

$$E(t) = E_m \sin \omega t, \quad (4-26)$$

где  $E_m$  — амплитудное значение напряженности электрического поля;  $\omega$  — круговая частота. Подставив значение  $E(t)$  в выражение (4-25), получим

$$P(t) = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot E_m \int_{-\infty}^t \sin \omega t_i e^{-\frac{t-t_i}{\tau}} \frac{dt_i}{\tau}; \quad (4-27)$$

Вычислим интеграл в (4-27), вынося постоянный множитель  $e^{-\frac{t}{\tau}}$  за знак интеграла,

$$\int_{-\infty}^t \sin \omega t_i e^{\frac{t_i}{\tau}} \frac{dt_i}{\tau} = \frac{e^{\frac{t}{\tau}}}{1 + (\omega\tau)^2} (\sin \omega t - \omega\tau \cos \omega t).$$

Подставляя значение интеграла в (4-27), находим

$$P(t) = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} (\sin \omega t - \omega\tau \cos \omega t). \quad (4-28)$$

При относительно невысоких частотах и малом времени релаксации, когда  $\omega\tau \ll 1$ , членами, содержащими  $\omega\tau$ , можно пренебречь по сравнению с единицей и из (4-28) вытекает, что

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \sin \omega t = \\ &= \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t = P_m \sin \omega t = \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} E(t), \end{aligned}$$

где  $P_m$  — амплитудное значение поляризации. Следовательно, при невысоких частотах поляризация в переменном электриче-

ском поле изменяется по тому же закону, что и электрическое поле, и, кроме того, поляризация  $P(t)$  в момент  $t$  равняется величине статической поляризации в поле с напряженностью  $E(t)$ .

В случае высоких частот, когда  $\omega\tau \approx 1$  или  $\omega\tau > 1$ , членами, содержащими  $\omega\tau$ , нельзя пренебрегать и при определении величины поляризации приходится пользоваться формулой (4-28). Первый член в этой формуле дает зависимость безынерционной поляризации  $P_0(t)$  от времени

$$P_0(t) = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t = P_{0m} \sin \omega t = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E(t),$$

где амплитудное значение безынерционной поляризации

$$P_{0m} = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m.$$

В любой момент  $t$  безынерционная поляризация  $P_0(t)$  равна величине поляризации, которую диэлектрик с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$  имел бы в постоянном электрическом поле  $E(t)$ . Безынерционная поляризация изменяется по тому же закону, что и электрическое поле.

Два других члена в формуле (4-28) выражают зависимость релаксационной поляризации  $P_p(t)$  от времени

$$P_p(t) = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} (\sin \omega t - \omega\tau \cos \omega t). \quad (4-29)$$

Следовательно, зависимость релаксационной поляризации от времени  $P_p(t)$  определяется двумя членами, один из которых  $P_{pr}(t)$  со временем изменяется по тому же закону, что и электрическое поле  $E(t)$ ,

$$\begin{aligned} P_{pr}(t) &= \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \sin \omega t = \\ &= P_{prm} \sin \omega t = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{E(t)}{1 + (\omega\tau)^2}, \end{aligned} \quad (4-30)$$

где  $P_{prm}$  — амплитудное значение той части релаксационной поляризации, которая изменяется в фазе с внешним электрическим полем. Величина  $P_{prm}$  убывает с увеличением частоты  $\omega$ :

$$P_{prm} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{E_m}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4-31)$$

как показано на рис. 4-3.

На низких частотах, когда  $\omega\tau \ll 1$ , величина  $P_{prm}$  очень слабо зависит от частоты, а на высоких частотах убывает обратно пропорционально квадрату частоты.

Полная величина поляризации  $P_\phi(t)$ , изменяющейся в фазе с полем, определяется суммой безынерционной поляризации  $P_0(t)$  и части релаксационной поляризации  $P_{pr}(t)$ :

$$P_\phi(t) = P_0(t) + P_{pr}(t) = \left\{ \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi [1 + (\omega\tau)^2]} \right\} E_m \sin \omega t = P_{\phi.m} \sin \omega t, \quad (4-32)$$

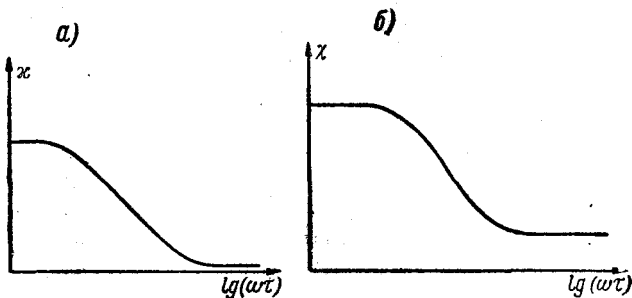
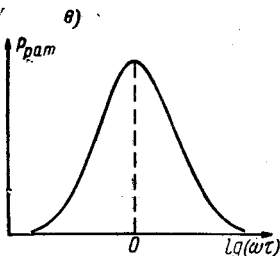


Рис. 4-3. Зависимость величины поляризации от частоты  $\omega$ : относительное изменение амплитудного значения релаксационной поляризации, находящейся в фазе с электрическим полем (а), безынерционной и релаксационной поляризации, находящейся в фазе с внешним электрическим полем (б), и релаксационной поляризации, отстающей по фазе на угол  $\pi/2$  от внешнего, электрического поля (в).



$x$  — отношение амплитудных значений релаксационной поляризации при частотах  $\omega \neq 0$  и  $\omega \rightarrow 0$ , т. е.  $x = \frac{P_{prm}(\omega\tau)}{P_{prm}(0)}$ ;  
 $\chi$  — отношение амплитудных значений поляризации при частотах  $\omega \neq 0$  и  $\omega \rightarrow 0$ , т. е.  $\chi = \frac{P_{\phi m}(\omega\tau)}{P_{\phi m}(0)}$

где амплитудное значение поляризации, изменяющейся в фазе с внешним электрическим полем,

$$P_{\phi m} = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{E_m}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-33)$$

При высоких частотах с увеличением частоты  $P_{\phi m}$  стремится к амплитудному значению безынерционной поляризации (рис. 4-3, б).

Второй член в (4-29) дает часть релаксационной поляризации

$P_{pa}(t)$ , которая отстает от внешнего электрического поля по фазе на угол  $\pi/2$ ,

$$P_{pa}(t) = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \cos \omega t = P_{pam} \cos \omega t, \quad (4-34)$$

где амплитудное значение части релаксационной поляризации, отстающей от внешнего поля по фазе на  $\pi/2$ ,

$$P_{pam} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-35)$$

Как вытекает из (4-34) и (4-35), поляризация, отстающая от поля по фазе на  $\pi/2$ , при низких частотах, когда  $\omega\tau \ll 1$ , мала и возрастает прямо пропорционально  $\omega$ . Зависимость  $P_{pam}$  от частоты показана на рис. 4-3, в. На высоких частотах эта часть поляризации убывает обратно пропорционально частоте. Как будет показано, отставание поляризации по фазе от электрического поля вызывает рассеивание энергии в диэлектрике. Поэтому составляющая релаксационной поляризации, связанная с выделением активной мощности в диэлектрике, обозначена индексом «а». Релаксационная поляризация, совпадающая по фазе с внешним полем, вносит вклад в реактивную мощность конденсатора, поэтому она обозначена индексом «r».

Учитывая известные тригонометрические равенства:

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta,$$

$$\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\cos \beta} = \sin \alpha - \operatorname{tg} \beta \cos \alpha,$$

$$\frac{1}{\cos \beta} = \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \beta}$$

и полагая  $\alpha = \omega t$  и  $\operatorname{tg} \beta = \omega\tau$ , выражение (4-29) можно привести к виду

$$P_p(t) = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} E_m \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \sin(\omega t - \psi) = P_{pm} \sin(\omega t - \psi), \quad (4-36)$$

где

$$\psi = \operatorname{arctg}(\omega\tau) \quad (4-37)$$

и амплитудное значение релаксационной поляризации

$$P_{pm} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{E_m}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}. \quad (4-38)$$

Следовательно, релаксационная поляризация  $P_p(t)$  отстает от электрического поля по фазе на угол  $\psi$ . Угол запаздывания увеличивается с возрастанием частоты  $\omega$ , поскольку  $\operatorname{tg} \psi = \omega\tau$ . Очевидно, что вся релаксационная поляризация  $P_p(t)$  не может отставать от поля по фазе на угол, больший, чем  $\pi/2$ . При  $\omega\tau = 1$   $P_p(t)$  отстает от поля по фазе на угол  $\pi/4$ . При малых  $\omega$ , когда

$\omega\tau \ll 1$ , величина  $P_p(t)$  слабо зависит от частоты, а при больших частотах, когда  $\omega\tau \gg 1$ , убывает обратно пропорционально частоте; при  $\omega\tau = 1$  поляризация  $P_p(t)$  в  $\sqrt{2}$  раза меньше, чем при  $\omega = 0$ .

Изменение амплитудного значения релаксационной поляризации  $P_{pm}$  с увеличением частоты показано на рис. 4-4. Фазовый угол  $\psi$  запаздывания релаксационной поляризации в зависимости от частоты представлен на рис. 4-5.

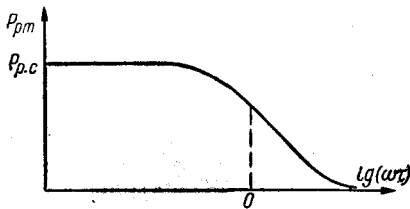


Рис. 4-4. Зависимость амплитуды релаксационной поляризации  $P_{pm}$  от частоты.

$P_{p.c}$  — значение амплитуды релаксационной поляризации при частоте  $\omega \rightarrow 0$

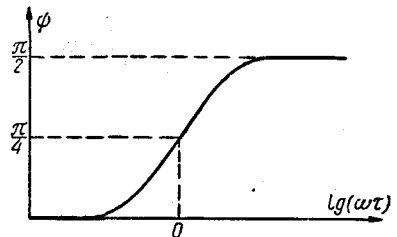


Рис. 4-5. Зависимость угла запаздывания  $\psi$  релаксационной поляризации от частоты  $\omega$

Используя формулу (4-36), выражение (4-28) можно переписать в виде

$$P(t) = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E_m \sin \omega t + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{E_m}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \sin(\omega t - \psi), \quad (4-39)$$

где первый член определяет зависимость от времени безынерционной поляризации, а второй — релаксационной поляризации.

Формулы (4-28) и (4-39) справедливы не только для диэлектриков с дипольно-релаксационной поляризацией, но также и для диэлектриков с любым видом релаксационной поляризации, в частности для диэлектриков с ионно-релаксационной поляризацией, если после выключения напряжения со временем поляризация уменьшается по экспоненциальному закону.

#### 4-4. ТОК ПЕРЕХОДНОГО ПРОЦЕССА ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПОСТОЯННОГО ПОЛЯ

Напряженность электрического поля  $E$  выражается через плотность свободных зарядов на поверхности электродов  $\sigma$  и плотность связанных зарядов на поверхности диэлектрика  $\sigma_n$

$$E = 4\pi(\sigma + \sigma_n). \quad (4-40)$$

Плотность связанных зарядов у анода

$$\sigma_n = P \cos(\vec{P}, \vec{n}) = -P, \quad (4-41)$$

где  $\vec{n}$  — вектор внешней нормали, направленной от поверхности диэлектрика к поверхности анода. Направления векторов  $\vec{P}$  и  $\vec{n}$  противоположны. Из (4-40) и (4-41) находим

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} E + P. \quad (4-42)$$

Таким образом, плотность заряда на поверхности электродов определяется напряженностью электрического поля и величиной поляризации.

Условимся называть релаксационным током ток, обусловленный установлением и исчезновением релаксационной поляризации, а также связанный с накоплением и рассасыванием объемных зарядов в диэлектрике. Релаксационный ток спадает со временем после включения и выключения напряжения.

В ряде случаев релаксационный ток быстро убывает со временем и не может быть измерен с помощью приборов постоянного тока. Под абсорбционным током будем понимать частный случай релаксационного тока, когда ток достаточно медленно убывает со временем, так что его изменение может быть установлено с помощью приборов постоянного тока. Релаксационный ток протекает после того, как на электродах установилась определенная разность потенциалов. Он возникает при возрастании релаксационной поляризации после включения напряжения и при убывании ее после выключения напряжения. Релаксационный ток наблюдается при зарядке и разрядке конденсаторов с однородным диэлектриком, если в нем может возникать релаксационная поляризация.

Рассмотрим изменения во времени тока в цепи конденсатора с однородным диэлектриком при включении и выключении постоянного напряжения.

Пусть имеется конденсатор с площадью электродов  $S$  и расстоянием между электродами  $d$ , заполненный однородным диэлектриком с оптической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$  и статической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_s$ . «Статическая» емкость конденсатора  $C_0$ , т. е. емкость конденсатора на постоянном напряжении, складывается из безынерционной емкости  $C_0$  и «релаксационной» емкости  $C_p$ :

$$C_c = C_0 + C_p, \quad (4-43)$$

где для плоского конденсатора

$$\left. \begin{aligned} C_c &= \frac{\epsilon_c S}{4\pi d}, \\ C_0 &= \frac{\epsilon_0 S}{4\pi d}, \\ C_p &= \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d}. \end{aligned} \right\} \quad (4-44)$$

Если в момент времени  $t = 0$  на конденсатор подается напряжение  $U$ , в диэлектрике возникает электрическое поле  $E = \frac{U}{d}$  и на электродах появляется заряд

$$Q_0 = C_0 U; \quad (4-45)$$

при этом в конденсаторе запасается энергия

$$W_0 = \frac{1}{2} Q_0 U = \frac{1}{2} C_0 U^2.$$

Для краткости ток, связанный с зарядом  $Q_0$ , можно назвать «безынерционным» током. «Безынерционный» ток идет, когда на конденсаторе повышается или уменьшается напряжение. Величина этого тока ограничена сопротивлением и индуктивностью проводов, подводящих напряжение от источника э. д. с. к электродам.

Величину  $Q_0$  и  $C_0$  можно найти, используя равенство (4-42). При включении напряжения  $U$ , согласно (4-1), возникает безынерционная поляризация

$$P_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \cdot \frac{U}{d}$$

и заряд с плотностью

$$\sigma_0 = \frac{1}{4\pi} E + P_0 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{U}{d} + \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \cdot \frac{U}{d} = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \cdot \frac{U}{d}.$$

Величина заряда  $Q_0$  равняется

$$Q_0 = \sigma_0 S = \frac{\epsilon_0 S}{4\pi d} U. \quad (4-46)$$

Сравнивая (4-45) и (4-46), для безынерционной емкости получим выражение (4-44).

При достаточно продолжительной выдержке конденсатора под напряжением  $U$  поляризация диэлектрика возрастает до величины  $P_c$ , определяемой выражением (4-3), и на электродах появляется заряд с плотностью

$$\sigma_c = \frac{1}{4\pi} E + P_c = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{U}{d} + \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} \cdot \frac{U}{d} = \frac{\epsilon_c}{4\pi d} U$$

и величиной

$$Q_c = \sigma_c S = \frac{\epsilon_c S}{4\pi d} U = C_c U.$$

Энергия, запасенная в конденсаторе,

$$W_c = \frac{1}{2} Q_c U = \frac{1}{2} C_c U^2 = \frac{1}{2} (C_0 + C_p) U^2.$$

По мере возрастания релаксационной поляризации  $P_p$  на электродах, кроме заряда  $Q_0$ , появляется еще заряд

$$Q_p = \sigma_p S = P_p S.$$

С накоплением заряда  $Q_p$  связан релаксационный ток

$$i_p = \frac{dQ_p}{dt} = S \frac{dP_p}{dt}. \quad (4-47)$$

Подставляя сюда  $P_p$  из (4-6) и учитывая (4-4), найдем зависимость релаксационного тока от времени  $t$ , прошедшего после включения напряжения  $U = Ed$ ,

$$i_p = SP_{p.c} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} = i_{p.n} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-48)$$

где  $\tau$  — время релаксации тока, равное времени релаксации поляризации;

$i_{p.n}$  — начальное значение релаксационного тока при  $t = 0$ ,

$$i_{p.n} = \frac{SP_{p.c}}{\tau} = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d} \cdot \frac{U}{\tau}. \quad (4-49)$$

Зависимость релаксационного тока от времени  $t$ , прошедшего после включения напряжения, представлена на рис. 4-6, а. Касательная к экспоненте в точке, которая соответствует времени  $t = 0$ , отсекает на оси отрезок, равный времени релаксации тока  $\tau$ . После выключения напряжения  $U$  в момент  $t = 0$  релаксационная поляризация  $P_p$  изменяется по закону (4-7) и релаксационный ток, как следует из (4-47) и (4-7), равняется

$$i_p = -SP_{p.c} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} = -i_{p.n} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-50)$$

где  $i_{p.n}$  определяется формулой (4-49).

Сопоставляя (4-48) и (4-50), видим, что при включении напряжения релаксационный ток течет в одном направлении, а при выключении напряжения — в обратном направлении. Если диэлектрик достаточно долго выдерживался под напряжением, то в моменты включения и выключения напряжения абсолютная величина релаксационного тока одна и та же и определяется формулой (4-49). Изменение релаксационного тока со временем при выключении напряжения показано на рис. 4-6, б.



Если диэлектрик находился под напряжением в течение времени  $\theta$ , сравнимого с  $\tau$ , то в момент выключения напряжения  $U$  (при  $t = 0$ ) абсолютная величина релаксационного тока

$$i_p|_{t=0} = -i_{p.n} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{\tau}}\right) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-51)$$

где  $i_{p.n}$  — начальная величина релаксационного тока при включении напряжения  $U$ , определяемая формулой (4-49).

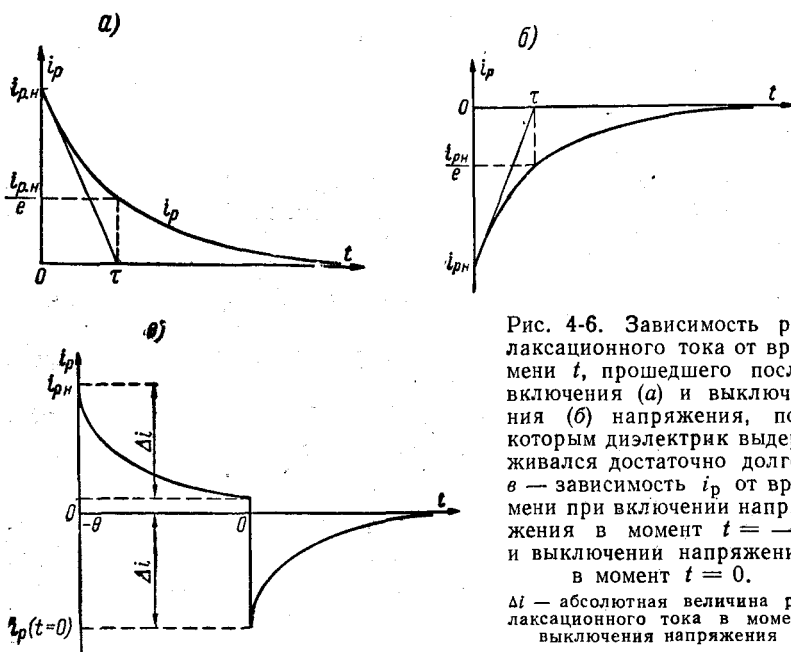


Рис. 4-6. Зависимость релаксационного тока от времени  $t$ , прошедшего после включения (а) и выключения (б) напряжения, под которым диэлектрик выдерживался достаточно долго;  $v$  — зависимость  $i_p$  от времени при включении напряжения в момент  $t = -\theta$  и выключении напряжения в момент  $t = 0$ .

$\Delta i$  — абсолютная величина релаксационного тока в момент выключения напряжения

Зависимость релаксационного тока от времени при включении напряжения в момент  $t = -\theta$  и при выключении напряжения в момент  $t = 0$  показана на рис. 4-6, в.

Все диэлектрики в большей или меньшей степени обладают сквозной проводимостью  $\gamma_v$ , величина которой у хороших диэлектриков очень мала. Обычные значения  $\gamma_v$  составляют  $10^{-20}$  —  $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Поэтому через диэлектрики текут очень малые токи сквозной проводимости. Плотность тока проводимости  $i_{пр} = \gamma_v E$  в диэлектриках мала. Однако после установления релаксационной поляризации и исчезновения релаксационного тока ток проводимости  $i_{ост}$  является единственным током, проходящим сквозь диэлектрик, и называется остаточным током. После установления напряжения ток  $i$  через конденсатор складывается

из постоянного по величине остаточного тока  $i_{ост}$  и релаксационного тока  $i_p$ :

$$i = i_{ост} + i_p = \gamma_v \frac{SU}{d} + i_p. \quad (4-52)$$

Зависимость тока через конденсатор  $i$  от времени при включении напряжения показана на рис. 4-7.

В момент  $t = 0$ , т. е. сразу после включения напряжения, ток  $i$  через конденсатор равняется  $i_n = i_{р.н} + i_{ост}$ , где  $i_{р.н}$  определяется формулой (4-49).

При подъеме напряжения ток через конденсатор с однородным диэлектриком равен

$$i = i_с + i_p + i_{ск}. \quad (4-53)$$

Составляющие этого тока:

$i_с$  — «безынерционный» ток — ток смещения, связанный с накоплением заряда на электродах в момент подъема напряжения;  $i_с = i_{с1} + i_{с2}$ , причем  $i_{с1}$  — ток смещения в вакууме,  $i_{с2}$  — ток смещения, возникший вследствие образования поляризации в момент подъема напряжения;

$i_p$  — релаксационный ток — ток смещения, обусловленный образованием релаксационной поляризации и увеличением заряда на электродах при постоянном напряжении;

$i_{ск}$  — сквозной ток проводимости, при прохождении которого через диэлектрик заряд на электродах при постоянном напряжении не изменяется; ток сквозной проводимости через диэлектрик при постоянном напряжении, как уже отмечалось, называется остаточным током.

Релаксационный ток через конденсатор с однородным диэлектриком не связан с переносом свободных зарядов сквозь диэлектрик, т. е. с током проводимости. При медленном повышении напряжения, когда время, в течение которого возрастает напряжение, значительно больше времени релаксации поляризации  $\tau$ , конденсатор успевает полностью зарядиться так, что на электродах появляется заряд  $Q_c = C_c U$ . В таком случае релаксационный ток отсутствует и весь заряд  $Q_c$  переносится «безынерционным» током. В общем величина релаксационного тока зависит от скорости подъема напряжения.

При снижении напряжения ток  $i$  через конденсатор с однородным диэлектриком также можно представить в виде суммы

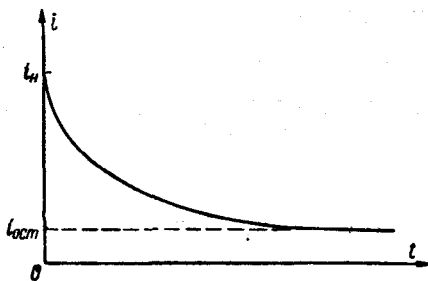


Рис. 4-7. Зависимость тока через конденсатор  $i$  при включении напряжения в момент  $t = 0$

трех составляющих — «безынерционного» и релаксационного токов и тока сквозной проводимости:  $i = i_0 + i_p + i_{ск}$ . При этом  $i_0$  — ток смещения, связанный с уменьшением заряда на электродах в момент снижения напряжения;  $i_p$  — ток смещения, приводящий к уменьшению заряда на электродах после закорачивания обкладок конденсатора;  $i_{ск}$  — ток сквозной проводимости через диэлектрик, обусловленный разностью потенциалов на электродах. При снижении напряжения направление тока сквозной проводимости противоположно направлению «безынерционного» и релаксационного токов. При замыкании электродов накоротко ток сквозной проводимости исчезает.

#### 4-5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ОДНОРОДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ С РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ И СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В связи с запаздыванием релаксационной поляризации в диэлектрике на переменном токе рассеивается энергия, и он нагревается. Мощность, рассеиваемую в диэлектрике при воздействии на него электрического поля, называют диэлектрическими потерями. Мощность, рассеиваемую в единице объема диэлектрика, называют удельными диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери наблюдаются как при постоянном, так и при переменном напряжении. Различают диэлектрические потери, связанные со сквозной проводимостью, так называемые потери сквозной проводимости, и потери, обусловленные установлением различных видов поляризации. Потери, вызванные запаздыванием релаксационной поляризации, называются релаксационными диэлектрическими потерями.

Найдем величину диэлектрических потерь. Согласно (4-42) заряд на обкладках плоского конденсатора на переменном напряжении  $u(t)$  равен

$$Q(t) = \sigma(t)S = \frac{S}{4\pi d} u(t) + SP(t), \quad (4-54)$$

где  $S$  — площадь электродов;  $d$  — расстояние между электродами;  $P(t)$  — поляризация диэлектрика в момент  $t$ ;  $u(t)$  — напряжение на конденсаторе.

На переменном синусоидальном напряжении  $u(t) = U_m \sin \omega t$ , где

$$U_m = E_m d, \quad (4-55)$$

величина поляризации в момент  $t$  определяется формулами (4-28) и (4-49). Величину заряда на электродах в момент  $t$  можно полу-

чить, подставляя  $P(t)$  из (4-28) в (4-54) и учитывая соотношение (4-55),

$$Q(t) = \frac{\varepsilon_0 S}{4\pi d} U_m \sin \omega t + \\ + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_0}{4\pi d} S U_m \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} (\sin \omega t - \omega\tau \cos \omega t). \quad (4-56)$$

Ток смещения через конденсатор в момент времени  $t$  равняется

$$i_c(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{\varepsilon_0 S}{4\pi d} U_m \omega \cos \omega t + \\ + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_0) S}{4\pi d} U_m \frac{\omega}{1 + (\omega\tau)^2} (\cos \omega t + \omega\tau \sin \omega t). \quad (4-57)$$

Ток  $i_c(t)$  складывается из безынерционного тока смещения  $i_0(t)$  и тока смещения  $i_p(t)$ , обусловленного релаксационной поляризацией. Безынерционный ток смещения

$$i_0(t) = \frac{\varepsilon_0 S}{4\pi d} \omega U_m \cos \omega t = \omega C_0 U_m \cos \omega t = i_{0m} \cos \omega t, \quad (4-58)$$

где  $i_{0m}$  — амплитудное значение безынерционного тока смещения;  $C_0$  — емкость конденсатора на очень высоких частотах ( $\omega\tau \gg 1$ ), когда релаксационная поляризация не возникает;  $C_0$  определяется выражением (4-44).

Ток  $i_0(t)$  опережает напряжение по фазе на  $\pi/2$ .

Ток  $i_p(t)$  определяется через «релаксационную» емкость  $C_p$ . Как следует из (4-44) и (4-57),

$$i_p(t) = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_0}{4\pi d} S U_m \frac{\omega}{1 + (\omega\tau)^2} (\cos \omega t + \\ + \omega\tau \sin \omega t) = C_p \frac{\omega U_m}{1 + (\omega\tau)^2} (\cos \omega t + \omega\tau \sin \omega t). \quad (4-59)$$

Ток  $i_p(t)$  содержит две составляющие: одну — ток  $i_{pr}(t)$ , опережающий напряжение по фазе на  $\pi/2$ ,

$$i_{pr}(t) = C_p \frac{\omega U_m}{1 + (\omega\tau)^2} \cos \omega t = i_{prm} \cos \omega t, \quad (4-60)$$

где  $i_{prm}$  — амплитудное значение тока  $i_{pr}(t)$ ; другую — ток  $i_{pa}(t)$ , изменяющийся в фазе с напряжением,

$$i_{pa}(t) = C_p U_m \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \sin \omega t = i_{pam} \sin \omega t, \quad (4-61)$$

где  $i_{pam}$  — амплитудное значение тока  $i_{pa}(t)$ .

Полный ток через конденсатор  $i(t)$  складывается из тока смещения  $i_c(t)$  и тока сквозной проводимости  $i_{ск}(t)$ :

$$i(t) = i_{ск}(t) + i_c(t). \quad (4-62)$$

Ток сквозной проводимости не зависит от частоты, изменяется в фазе с напряжением и равняется

$$i_{\text{ск}}(t) = \gamma_v \frac{S}{d} u(t) = \frac{\gamma_v S U_m}{d} \sin \omega t = i_{\text{ск}m} \sin \omega t, \quad (4-63)$$

где  $\gamma_v$  — удельная объемная электропроводность диэлектрика;  $i_{\text{ск}m}$  — амплитудное значение сквозного тока.

Таким образом, полный ток через конденсатор

$$i(t) = i_{\text{ск}}(t) + i_0(t) + i_{p,r}(t) + i_{p,a}(t) = (i_{\text{ск}m} + i_{p,am}) \sin \omega t + (i_{0m} + i_{p,r}) \cos \omega t = i_a \sin \omega t + i_r \cos \omega t, \quad (4-64)$$

где  $i_a$  и  $i_r$  — амплитуды активного и реактивного токов соответственно.

Потери энергии в конденсаторе за одну секунду  $W_1$  определяются интегралом

$$W_1 = \frac{1}{T} \int_0^T i(t) u(t) dt = \frac{i_a U_m}{T} \int_0^T \sin^2 \omega t dt + \frac{i_r U_m}{T} \int_0^T \sin \omega t \cos \omega t dt,$$

где  $T$  — время одного периода;  $\omega T = 2\pi$ .

Учитывая тригонометрические соотношения

$$\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}, \quad \sin \alpha \cos \alpha = \frac{1}{2} \sin 2\alpha$$

и принимая во внимание, что интеграл за период от синусоидальной функции равен нулю, получаем

$$W_1 = \frac{i_a U_m}{T} \int_0^T \sin^2 \omega t dt = \frac{i_a U_m}{2}. \quad (4-65)$$

Отсюда, учитывая (4-62), находим

$$W_1 = \frac{i_{\text{ск}m} U_m}{2} + \frac{i_{p,am} U_m}{2} = W_{\text{ск}} + W_p. \quad (4-66)$$

Диэлектрические потери складываются из потерь сквозной проводимости  $W_{\text{ск}}$  и релаксационных потерь  $W_p$ . Потери сквозной проводимости не зависят от частоты:

$$W_{\text{ск}} = \frac{i_{\text{ск}m} U_m}{2} = \frac{\gamma_v S}{d} \cdot \frac{U_m^2}{2} = \frac{\gamma_v S}{d} U^2 = \frac{U^2}{R}, \quad (4-67)$$

где  $U$  — действующее значение напряжения на конденсаторе;  $R$  — сопротивление конденсатора на постоянном токе,

$$R = \frac{d}{\gamma_v S}.$$

## Релаксационные потери

$$\begin{aligned}
 W_p &= \frac{i_p \text{ ам} U_m}{2} = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega \frac{U_m^2}{2} = \\
 &= \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega U^2. \quad (4-68)
 \end{aligned}$$

При малых частотах ( $\omega\tau \ll 1$ ) релаксационные потери возрастают пропорционально квадрату частоты  $\omega$ , а на высоких частотах ( $\omega\tau \gg 1$ ) не зависят от частоты. Зависимость релаксацион-

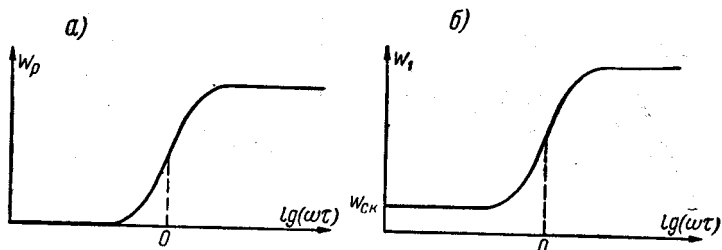


Рис. 4-8. Зависимость от частоты релаксационных потерь (а) и потерь в диэлектрике (релаксационных и проводимости) (б)

ных потерь  $W_p$  от частоты показана на рис. 4-8, а, а на рис. 4-8, б — зависимость полных диэлектрических потерь  $W_1$  (с учетом потерь сквозной проводимости  $W_{ск}$ ) от частоты.

## 4-6. ТАНГЕНС УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Отставание релаксационной поляризации по фазе от напряжения на угол  $\psi$  приводит к появлению активной составляющей релаксационного тока [см. (4-61)]. Вследствие запаздывания релаксационной поляризации ток, связанный с изменением поляризации, опережает напряжение по фазе не на угол  $\pi/2$ , а только на угол  $\frac{\pi}{2} - \psi$ . Ток, обусловленный изменением релаксационной поляризации,

$$i_p(t) = \frac{dQ_p(t)}{dt} = S \frac{dP_p(t)}{dt},$$

где  $Q_p(t)$  — заряд, связанный с релаксационной поляризацией, на электродах конденсатора. Подставив сюда выражение для релаксационной поляризации (4-36), получим

$$\begin{aligned}
 i_p(t) &= \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d} U_m \frac{\omega}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \cos(\omega t - \psi) = \\
 &= \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) S}{4\pi d} U_m \frac{\omega}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2} - \psi\right), \quad (4-69)
 \end{aligned}$$

где  $\psi = \arctg(\omega\tau)$ . С увеличением частоты  $\omega$  амплитуда релаксационного тока стремится к постоянной величине, угол  $\psi$  стремится к  $\pi/2$ , так что при высоких частотах остается лишь активная составляющая релаксационного тока  $i_{pa}(t)$  [см. (4-61)], а реактивная составляющая  $i_{pr}(t)$  [см. (4-60)] исчезает.

Согласно теории переменных токов активная мощность, т. е. потери

$$W_1 = UI \cos \varphi, \quad (4-70)$$

где  $U$  и  $I$  — действующие значения напряжения и тока.

На рис. 4-9 приведена векторная диаграмма для конденсатора с потерями, где  $I_a$  и  $I_r$  — действующие значения активной и реактивной составляющих тока через конденсатор.

Как следует из (4-70) и рис. 4-9, выражение для  $W_1$  можно записать в виде

$$W_1 = UI_a = UI_r \operatorname{tg} \delta. \quad (4-71)$$

Угол  $\delta$ , дополняющий угол  $\varphi$  до  $90^\circ$  ( $\varphi + \delta = 90^\circ$ ), называется углом диэлектрических потерь. Следовательно, тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  характеризует рассеивание энергии в конденсаторе. Для хороших диэлектриков величина  $\operatorname{tg} \delta$  мала и составляет  $10^{-5} - 10^{-4}$ . Поэтому на практике для оценки конденсаторов пользуются выражением (4-71), а не (4-70), т. е. указывают величину  $\operatorname{tg} \delta$ , а не  $\cos \varphi$ . Как видно из рис. 4-9,

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r}. \quad (4-72)$$

Конденсатор с потерями рассматривается с помощью эквивалентных схем замещения, которые выбираются так, чтобы мощность, рассеиваемая в схеме, была равна мощности, выделяющейся в конденсаторе с потерями, а ток в эквивалентной схеме был бы сдвинут по фазе относительно напряжения на тот же угол, что и в конденсаторе.

Известны две основные схемы замещения — параллельная и последовательная. Конденсатор с потерями замещается идеальным конденсатором без потерь с емкостью  $C_n$  и активным сопротивлением  $R$ , включенными параллельно (параллельная схема замещения) или идеальным конденсатором с емкостью  $C_s$  и сопротивлением  $r$ , включенными последовательно (последовательная схема). Схемы замещения и диаграммы токов и напряжений для них приведены на рис. 4-10.

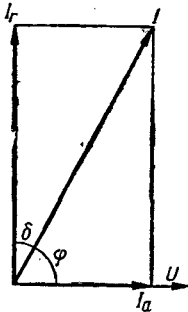


Рис. 4-9. Векторная диаграмма токов для конденсатора с потерями

Для параллельной схемы имеем

$$I_a = \frac{U}{R} \text{ и } I_r = \omega C_n U.$$

Как следует из (4-72) и векторной диаграммы, изображенной на рис. 4-10, а,

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{1}{\omega C_n R} \quad (4-73)$$

и

$$W_1 = UI_a = \omega C_n \operatorname{tg} \delta U^2. \quad (4-74)$$

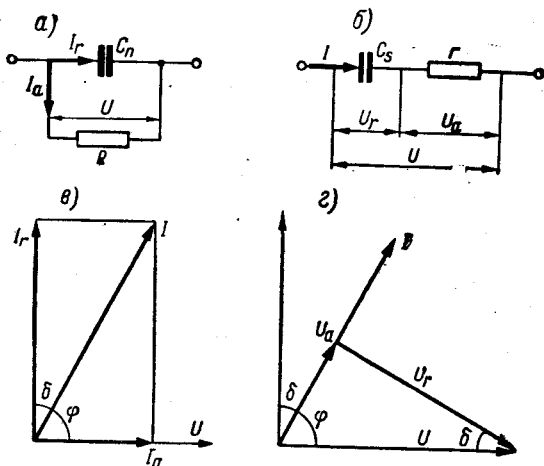


Рис. 4-10. Параллельная (а) и последовательная (б) эквивалентные схемы замещения конденсатора с потерями; векторные диаграммы токов для параллельной схемы (в) и напряжений для последовательной схемы (г)

В случае последовательной схемы

$$U_a = I \cdot r \text{ и } U_r = \frac{I}{\omega C_s} = Ix,$$

где  $x$  — реактивное сопротивление конденсатора  $C_s$ .

Как видно из векторной диаграммы напряжений, представленной на рис. 4-10, г

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{U_a}{U_r} = \frac{r}{x} = \omega C_s r. \quad (4-75)$$

Обозначив полное сопротивление последовательной схемы через  $z$ , запишем

$$x = \frac{1}{\omega C_s}, \quad z = \sqrt{x^2 + r^2} \text{ и } I = \frac{U}{z} = \frac{U}{\sqrt{x^2 + r^2}}.$$



Мощность, рассеиваемая в последовательной схеме на сопротивлении  $r$ , равна

$$W_1 = IU_a = I^2 r = \frac{U^2 r}{x^2 + r^2} = \frac{\omega C_s \operatorname{tg} \delta U^2}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}. \quad (4-76)$$

Так как обе схемы замещают один и тот же конденсатор с потерями  $W_1$  и тангенсом угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , то, приравнявая выражения (4-74) и (4-76), а также (4-73) и (4-75), находим соотношения между  $C_n$  и  $C_s$  и между  $R$  и  $r$ :

$$C_n = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} \quad (4-77)$$

и

$$R = r \left( 1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right). \quad (4-78)$$

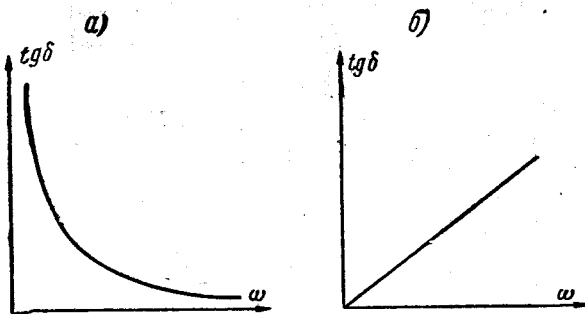


Рис. 4-11. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты  $\omega$ : а — в случае параллельной эквивалентной схемы замещения; б — в случае последовательной схемы замещения

Если температура диэлектрика постоянна и частота задана, то можно взять любую эквивалентную схему замещения — параллельную или последовательную — и выбрать  $r$ ,  $R$ ,  $C_s$  и  $C_n$  так, чтобы потери в схеме равнялись потерям в конденсаторе. При этом у хороших диэлектриков  $\operatorname{tg} \delta \ll 1$  и, как следует из (4-77), (4-73) и (4-75),  $C_n \approx C_s$ ,  $R$  велико, а  $r$  мало.

Параллельные и последовательные эквивалентные схемы дают различную зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты  $\omega$ . В случае параллельной схемы  $\operatorname{tg} \delta$  уменьшается с возрастанием частоты обратно пропорционально  $\omega$  (рис. 4-11, а). В случае последовательной схемы  $\operatorname{tg} \delta$  возрастает с увеличением частоты прямо пропорционально  $\omega$  (рис. 4-11, б).

Параллельную схему можно использовать, если потери в реальном конденсаторе обусловлены сквозной проводимостью диэлектрика. Если же энергия рассеивается в подводящих про-

дах, лучше выбрать последовательную схему. Иногда  $\operatorname{tg} \delta$  реального конденсатора зависит от частоты сложным образом. В таких случаях реальный конденсатор нельзя рассматривать с помощью параллельной или последовательной схемы и необходимо пользоваться более сложными эквивалентными схемами.

Найдем  $\operatorname{tg} \delta$  конденсатора с диэлектриком, имеющим релаксационные потери и потери сквозной проводимости. Из (4-64) получим

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{i_{\text{ск } m} + i_{\text{р } am}}{i_{\text{о } m} + i_{\text{р } rm}}. \quad (4-79)$$

Подставляя сюда амплитудное значение токов из (4-63), (4-61), (4-58), (4-60) и учитывая соотношения (4-44), находим

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{4\pi\gamma_v}{\omega} + (\epsilon_c - \epsilon_0) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}}{\epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + (\omega\tau)^2}}. \quad (4-80)$$

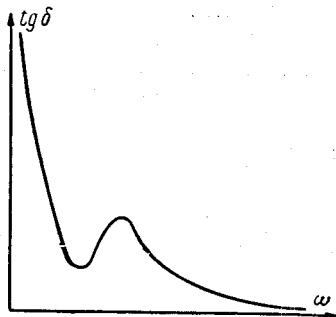


Рис. 4-12. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты  $\omega$  для диэлектриков с релаксационной поляризацией

При очень низких частотах основными являются потери сквозной проводимости и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi\gamma_v}{\epsilon_c \omega}. \quad (4-81)$$

На постоянном токе  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\operatorname{tg} \delta \rightarrow \infty$  и потери сквозной проводимости равняются

$$W_1 = \frac{U^2}{R} = \frac{\gamma_v S}{d} U^2. \quad (4-82)$$

В случае диэлектриков с релаксационной поляризацией и малой  $\gamma_v$  на достаточно высоких частотах основную роль играют релаксационные потери, так что членом, содержащим  $\gamma_v$ , можно пренебречь и выражение для  $\operatorname{tg} \delta$  записать в виде

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) \omega\tau}{\epsilon_c + \epsilon_0 (\omega\tau)^2}. \quad (4-83)$$

У диэлектриков с релаксационной поляризацией с повышением частоты, т. е. с увеличением  $\omega\tau$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  сначала возрастает, а затем убывает, проходя через максимум. Характерная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты  $\omega$  для диэлектриков с релаксационной поляризацией показана на рис. 4-12. На низких частотах снижение

$\operatorname{tg} \delta$  с возрастанием  $\omega$  обусловлено уменьшением роли сквозной проводимости. Максимум в зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от  $\omega$  связан с релаксационными потерями.

#### 4-7. КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Свойства диэлектриков на переменном токе удобно рассматривать, пользуясь понятием комплексной диэлектрической проницаемости.

Как уже отмечалось, ток через реальный конденсатор опережает напряжение по фазе на угол, меньший, чем  $\pi/2$ . Такой конденсатор, помимо реактивной проводимости  $b$ , характеризуется и активной проводимостью  $g$ , которую удобно учесть, вводя комплексную диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (4-84)$$

где  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости;  $\epsilon''$  также называют коэффициентом потерь.

Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^*$  определяет комплексную емкость  $C^*$  конденсатора на переменном токе;

$$C^* = \epsilon^* C_b = \epsilon' C_b - i\epsilon'' C_b = C' - iC'', \quad (4-85)$$

где  $C' = \epsilon' C_b$ ,  $C'' = \epsilon'' C_b$ , причем  $C_b$  — емкость соответствующего вакуумного конденсатора, т. е. конденсатора с теми же размерами, но без диэлектрика. Полная комплексная проводимость конденсатора

$$Y = ib^* = i\omega C^* = i\omega C' + \omega C'' = g + ib, \quad (4-86)$$

где  $b = \omega C'$  — реактивная и  $g = \omega C''$  — активная проводимости конденсатора. Активный ток через конденсатор равняется

$$I_a = gU = \omega C'' U = \omega \epsilon'' C_b U \quad (4-87)$$

и реактивный ток

$$I_r = bU = \omega C' U = \omega \epsilon' C_b U. \quad (4-88)$$

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  выражается через  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ; из (4-87) и (4-88) следует, что

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad \epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (4-89)$$

Составляющие  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  зависят от температуры диэлектрика и частоты электрического поля. Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  диэлектрика с релаксационной поляризацией и сквозной проводимостью  $\gamma$ ,

найдем, сопоставив выражения для активного тока (4-87) и (4-61), (4-62) и (4-63) и для реактивного тока (4-88), (4-58) и (4-60)

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0)}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4-90)$$

$$\epsilon'' = \frac{4\pi\gamma_0}{\omega} + \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-91)$$

Член  $4\pi\gamma_0/\omega$  связан со сквозной проводимостью. На достаточно высоких частотах этим членом можно пренебречь и выражение для  $\epsilon''$  диэлектрика с релаксационной поляризацией записать в следующем виде:

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-92)$$

Частотные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\text{tg } \delta$  показаны на рис. 4-13. Как видно из рисунка и формул (4-90), (4-91) и (4-84), диэлектрические проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon^*$  на низких частотах равняются статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$ . С повышением частоты величина  $\epsilon'$  уменьшается и стремится к оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ .

В частотном ходе  $\epsilon''$  имеется максимум, который лежит при несколько меньших частотах, чем максимум  $\text{tg } \delta$ .

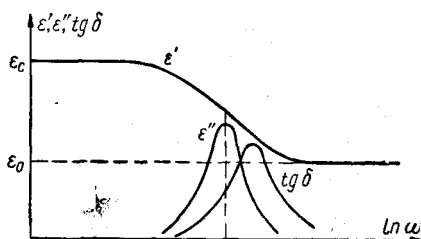


Рис. 4-13. Частотные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\text{tg } \delta$  диэлектрика с релаксационной поляризацией (без учета потерь сквозной проводимости)

#### 4-8. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ ПРИ ОДНОМ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

Теория релаксационных потерь объясняет природу релаксационных диэлектрических потерь с молекулярной точки зрения и рассматривает частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  и  $\text{tg } \delta$  диэлектриков с релаксационной поляризацией.

##### Модельные представления о потерях в теории Дебая

Теорию релаксационных потерь однородных жидких диэлектриков предложил Дебай. Дебай рассматривал молекулы жидкости как шарики с радиусом  $a$ , обладающие постоянными дипольными моментами  $\mu_{ж}$  и вращающиеся под действием электрического поля в вязкой среде с вязкостью  $\eta$ , причем коэффициент трения  $\xi$  шарика определялся по закону Стокса:

$$\xi = 8\pi\eta a^3.$$

Согласно теории Дебая, после выключения электрического поля поляризация исчезает по экспоненциальному закону [см. (4-7)] со временем релаксации

$$\tau = \frac{\epsilon_c + 2}{\epsilon_0 + 2} \tau_d, \quad (4-92)$$

где

$$\tau_d = \frac{\xi}{2kT} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}.$$

Для  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  Дебай получил формулы вида (4-90), (4-91) и (4-83). Эти формулы верны не только в случае вязкого вращения молекул, но и во всех случаях, когда поляризация после выключения электрического поля уменьшается по экспоненциальному закону. В частности, они справедливы и в случае, когда молекулы в течение времени  $\tau_{ж}$  находятся в закрепленном состоянии, а затем освобождаются и совершают перескок в новое закрепленное состояние. В свою очередь поляризация убывает по экспоненциальному закону, если все молекулы характеризуются одним и тем же средним временем оседлой жизни молекулы  $\tau_{ж}$ . Если же имеются различные молекулы с разными средними временами оседлой жизни  $\tau_{ж}$ , то вместо формул (4-83), (4-90) и (4-91) для  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  получаются другие выражения.

### Потери при экспоненциальном спадении поляризации со временем

Примем покамест, что все молекулы имеют одно и то же время жизни  $\tau_{ж}$  и что после выключения электрического поля поляризация убывает по экспоненциальному закону со временем релаксации

$$\tau = \frac{\epsilon_c + 2}{\epsilon_0 + 2} \tau_{ж}; \quad (4-93)$$

здесь множитель перед  $\tau_{ж}$  обусловлен, как уже отмечалось, предположением, что локальное поле равно полю Лорентца. Пренебрегая сквозной проводимостью, выпишем и проанализируем формулы для  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$ :

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4-94)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4-95)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_0) \omega\tau}{\epsilon_c + \epsilon_0 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-96)$$

Время релаксации  $\tau$  зависит от среднего времени оседлой жизни молекулы  $\tau_{ж}$ , которое в свою очередь зависит от темпе-

ратуры. При заданной температуре величина  $\tau$  постоянна. Рассмотрим частотные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при постоянной температуре.

В частотном ходе  $\epsilon''$  имеется максимум на частоте  $\omega_m$ , определяемой соотношением

$$\omega_m \tau = 1, \quad (4-97)$$

которое можно получить, взяв производную от  $\epsilon''$  по  $\omega\tau$  и приравняв ее нулю. В максимуме величина  $\epsilon''$  равна  $\epsilon''_{\text{макс}}$ ,

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0). \quad (4-98)$$

В точке максимума  $\epsilon''$  вещественная часть диэлектрической проницаемости имеет величину

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0). \quad (4-99)$$

Беря производную от  $\operatorname{tg} \delta$  по  $\omega\tau$  и приравнивая ее нулю, с учетом (4-96) находим, что  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум при частоте  $\omega_0$ , более высокой, чем  $\omega_m$ , которая определяется из (4-97),

$$\omega_0 \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}}. \quad (4-100)$$

Величина  $\operatorname{tg} \delta$  в максимуме достигает значения

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2\epsilon_c} \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}}. \quad (4-101)$$

Сопоставляя выражения (4-98) и (4-101), видим, что величина  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  в  $\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_c}$  раз меньше, чем  $\epsilon''_{\text{макс}}$ . Зависимость  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты показана на рис. 4-13.

При повышении температуры величина  $\tau_{\text{ж}}$  уменьшается, вследствие чего уменьшается и время релаксации поляризации  $\tau$ . Это вызывает смещение максимумов  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в сторону высоких частот при повышении температуры. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  при двух различных температурах  $T_1$  и  $T_2$  (причем  $T_1 < T_2$ ) показаны на рис. 4-14.

Величина  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в максимуме не зависит от температуры, если при повышении температуры величины  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_0$  не изменяются. Если же  $\epsilon_c$  возрастает с увеличением температуры, то, согласно (4-98), (4-100) и (4-101),  $\epsilon''_{\text{макс}}$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  при повышении температуры увеличиваются, причем максимум  $\operatorname{tg} \delta$  сдвигается в сторону высоких частот более быстро, чем в том случае, когда  $\epsilon_c$  не зависит от температуры.

На рис. 4-14, б приведены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  с учетом потерь сквозной проводимости, которая увеличивается с повышением температуры и обуславливает увеличение  $\operatorname{tg} \delta$  при уменьшении частоты в области низких частот.

В общем формулы (4-94), (4-95) и (4-96) можно применять в случае диэлектриков с любым видом релаксационной поляризации, если после выключения электрического поля поляризация убывает по экспоненциальному закону. В частности, эти формулы одинаково хороши как для диэлектриков с дипольно-ориентационной, так и для диэлектриков с ионно-релаксационной поляризацией.

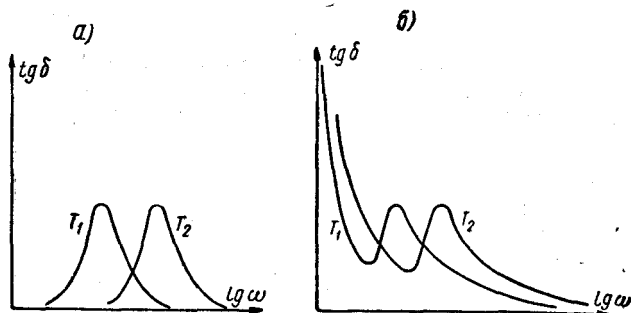


Рис. 4-14. Частотная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ): а — без учета потерь сквозной проводимости; б — с учетом потерь сквозной проводимости

### Влияние температуры

Зависимость  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры обусловлена уменьшением  $\tau$  при увеличении температуры  $T$ . Зависимость среднего времени оседлой жизни молекулы  $\tau_{\text{ж}}$  от температуры может быть представлена экспоненциальной формулой

$$\tau_{\text{ж}} = \tau_0 e^{\frac{\Delta w}{kT}},$$

где  $\tau_0$  и  $\Delta w$  — постоянные. Следовательно, время релаксации поляризации экспоненциально убывает с температурой:

$$\tau = \tau_1 e^{\frac{\Delta w}{kT}},$$

где  $\tau_1$  — постоянная.

Принимая, что частота  $\omega$  фиксирована, а  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_0$  не зависят от температуры, находим, что в температурном ходе  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  имеются максимумы, которые с повышением частоты сдвигаются в область меньших  $\tau$ , т. е. в сторону более высоких температур. Время релаксации  $\tau_m$ , а следовательно, и температура, при которой наблюдается максимум в температурном ходе  $\epsilon''$ , определяется из условия

$$\omega \tau_m = 1.$$

Максимум в температурном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  соответствует времени релаксации  $\tau'_m$ , определяющемуся из условия

$$\omega \tau'_m = \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}}. \quad (4-102)$$

Таким образом, максимум в температурном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  лежит при более низкой температуре, чем максимум в температурном ходе  $\epsilon''$ . Значения  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в максимуме определяются формулами (4-98) и (4-101), которые верны в случае, если  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_c$  не зависят от температуры. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  при двух частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (причем  $\omega_2 > \omega_1$ ) показаны на рис. 4-15.

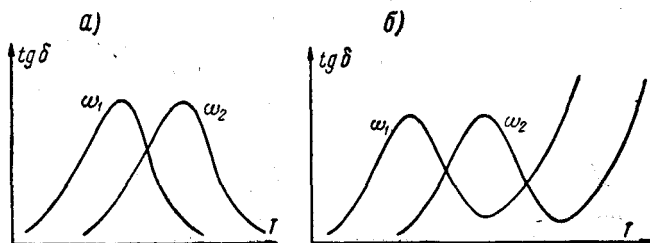


Рис. 4-15. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для диэлектрика с релаксационной поляризацией, у которого  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_c$  не зависят от температуры: *а* — без учета потерь сквозной проводимости; *б* — с учетом потерь сквозной проводимости

В полярных диэлектриках молекулы при низких температурах находятся в закрепленном состоянии и не могут ориентироваться. Поэтому при низких температурах в таких диэлектриках наблюдается только электронная поляризация.

При повышении температуры молекулы приобретают тепловую энергию и получают возможность ориентироваться в электрическом поле, что приводит к появлению дипольно-ориентационной поляризации. По мере освобождения молекул дипольно-ориентационная поляризация возрастает с температурой. Затем, когда все молекулы приобретают возможность ориентироваться в электрическом поле, дипольно-ориентационная поляризация проходит через максимум. При дальнейшем росте температуры дипольно-ориентационная поляризация уменьшается из-за того, что тепловое движение мешает молекулам ориентироваться в электрическом поле.

Зависимость дипольно-ориентационной поляризации от температуры приводит к максимуму в температурной зависимости  $\epsilon'$ . Чем выше частота, тем при более высоких температурах проявляется рост  $\epsilon'$ . Зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для



дипольного диэлектрика полифенилметилсилоксана IV на разных частотах показана на рис. 4-16. Подобные же температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдаются и у многих других полярных диэлектриков.

В кристаллических диэлектриках при повышении температуры молекулы получают возможность поворачиваться и ориентироваться в электрическом поле, что приводит к росту  $\epsilon'$  и максимуму в температурном ходе  $\operatorname{tg} \delta$ . Например, у льда в интервале

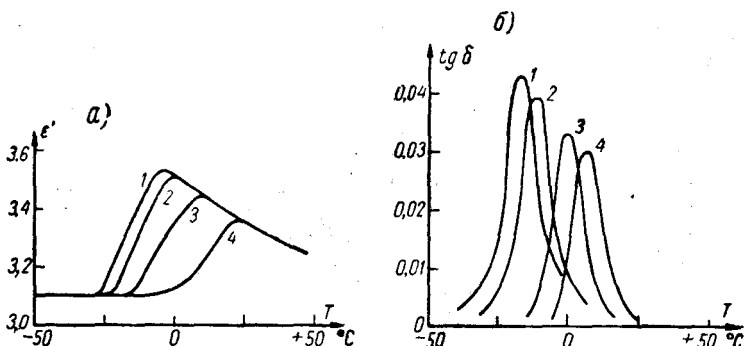


Рис. 4-16. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) при различных частотах для дипольного диэлектрика полифенилметилсилоксана IV

1 — 200 гц; 2 — 1 кГц; 3 — 50 кГц; 4 — 1,5 МГц

температур  $-60 - 0^\circ \text{C}$  значение  $\epsilon'$  увеличивается от нескольких единиц до примерно 70, причем на более высоких частотах увеличение  $\epsilon'$  начинается при более высоких температурах.

#### 4-9. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ ПРИ НАБОРЕ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

##### Потери при двух временах релаксации

Как было показано, теория дипольных потерь правильно описывает частотные и температурные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , если после выключения электрического поля поляризация уменьшается по экспоненциальному закону. Это имеет место, если у всех молекул одно и то же среднее время оседлой жизни. Если же имеются два вида молекул с различными временами оседлой жизни и различными временами релаксации, например, с временами релаксации поляризации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , причем  $\tau_1 > \tau_2$ , то в частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  будут наблюдаться два максимума.

Первый максимум будет лежать при относительно низкой частоте  $\omega_1$ , которая определяется из условия, подобного (4-100),

$$\omega_1 \tau_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{np}}}. \quad (4-103)$$

Второй максимум располагается при более высокой частоте  $\omega_2$ , вычисленной по формуле

$$\omega_2 \tau_2 = \sqrt{\frac{\epsilon_{np}}{\epsilon_0}}, \quad (4-104)$$

где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_0$  — статическая и безынерционная оптическая диэлектрические проницаемости;  $\epsilon_{np}$  — диэлектрическая проницаемость в интервале частот  $\omega_1 - \omega_2$ ;  $\epsilon_c > \epsilon_{np} > \epsilon_0$ . Если частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  значительно различаются и максимумы разделены, то величина  $\text{tg } \delta$  в максимумах при частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$  равняется: при частоте  $\omega_1$

$$\text{tg } \delta_1 = \frac{\epsilon_c - \epsilon_{np}}{2\epsilon_c} \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{np}}}; \quad (4-105)$$

при частоте  $\omega_2$

$$\text{tg } \delta_2 = \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_0}{2\epsilon_{np}} \sqrt{\frac{\epsilon_{np}}{\epsilon_0}}. \quad (4-106)$$

Сопоставляя (4-101), (4-105) и (4-106), видим, что каждый из двух разделенных максимумов  $\text{tg } \delta$  меньше максимальной величины  $\text{tg } \delta$  для случая, когда имеется только один вид молекул или когда  $\tau_1 = \tau_2$  и  $\omega_1 = \omega_2$ . Если  $\tau_1 = \tau_2$ , то максимумы, накладываясь, усиливают друг друга, приводя к большей величине результирующего максимума. На рис. 4-17 показаны частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ : 1) для случая, когда  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  существенно различаются,  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  представлены сплошными кривыми, 2) для случая, когда  $\tau_1 = \tau_2$ ,  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  изображены пунктирными кривыми. Зависимости с двумя или несколькими максимумами потерь наблюдаются для многих диэлектриков, в которых имеются разные молекулы. Например, на рис. 4-18 приведена зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для конденсаторной бумаги, пропитанной масляноканифольным компаундом.

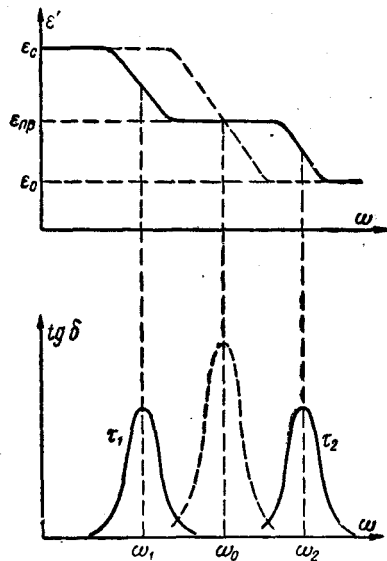


Рис. 4-17. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  от частоты для двух случаев: одного времени релаксации (пунктирные кривые); двух времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (сплошные кривые)

Если времена релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и, следовательно, частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  близки друг к другу, то получается более широкий и высокий максимум, чем в том случае, если частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  были равны. Набор времен релаксации  $\tau$ , лежащих близко друг к другу,

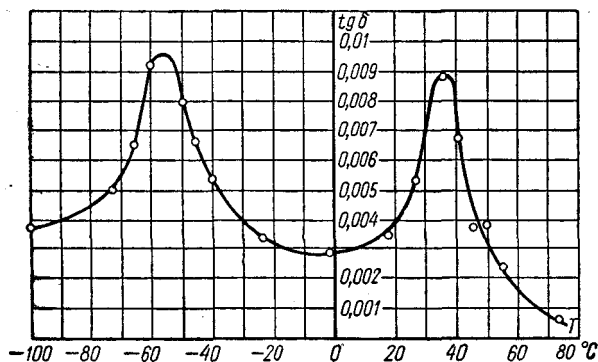


Рис. 4-18. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для конденсаторной бумаги, пропитанной компаундом (80% канифоли плюс 20% трансформаторного масла)

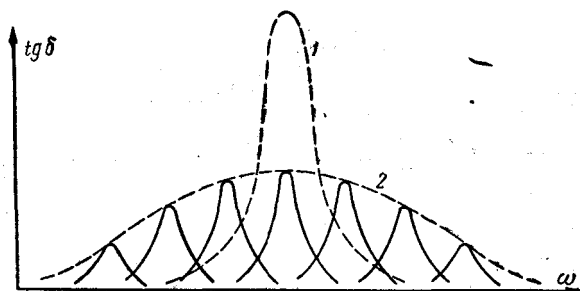


Рис. 4-19. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты для диэлектрика  
1 — с одним временем релаксации; 2 — с набором времен релаксации

дает низкий размытый максимум в частотном ходе  $\text{tg } \delta$ , что ясно из рис. 4-19. Широкий максимум можно представить как результат наложения близко лежащих максимумов молекул с различными временами релаксации.

Измерения частотных зависимостей  $\text{tg } \delta$  многих диэлектриков дают для  $\text{tg } \delta$  меньшее значение в максимуме, чем формула (4-101), и более широкий максимум, чем вычисленный по формуле (4-96). Это расхождение экспериментальных данных с выводами

теории объясняется наличием набора времен релаксации. Даже одинаковые молекулы в диэлектрике с одним видом молекул могут иметь различные времена релаксации. Поэтому формулы (4-94), (4-95) и (4-96) следует уточнить, учтя, что может иметься набор времен релаксации. Надо отметить, что для некоторых диэлектриков эти формулы дают значения  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , хорошо совпадающие с измеренными.

### Потери при нескольких временах релаксации

Обобщим формулы для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  на случай набора времен релаксации. Пусть  $f(\tau)$  — относительная вероятность, что время релаксации равно  $\tau$ . Если у всех молекул одно и то же время релаксации  $\tau$ , эта вероятность равна единице. При наборе времен релаксации  $f(\tau) d\tau$  есть вероятность того, что время релаксации лежит в интервале от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ , причем

$$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1. \quad (4-107)$$

Интегрирование выполняется от нуля до бесконечности, так как время релаксации должно иметь какое-либо значение в этих пределах. Если же нет времен релаксации, меньших  $\tau_a$  и больших  $\tau_b$ , то в интеграле можно было бы в качестве пределов интегрирования взять  $\tau_a$  и  $\tau_b$ . Значение интеграла не изменилось бы, так как интеграл от нуля до  $\tau_a$  и от  $\tau_b$  до бесконечности был бы равен нулю вследствие равенства нулю вероятности  $f(\tau)$  при  $\tau < \tau_a$  и  $\tau > \tau_b$ . Поэтому, принимая в качестве пределов интегрирования нуль и бесконечность, мы не изменяем значение интеграла. При учете распределения времен релаксации [см. (4-107)] выражения (4-94) и (4-95) для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  изменятся и запишутся следующим образом:

$$\epsilon' = \epsilon_0 + (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} \frac{f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4-108)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-109)$$

В случае одного времени релаксации эти формулы принимают вид выражений (4-94) и (4-95).

Функцию распределения можно подобрать так, чтобы вычисленные значения соответствовали экспериментальным данным, однако при этом функция распределения может иметь сложный вид. Простые функции распределения, в частности функция распределения Гаусса, приводят к сложным зависимостям  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты, которые в некоторых случаях относительно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

При выборе функции распределения  $f(\tau)$  необходимо учитывать, что одновременно с расширением максимума в частотном ходе  $\epsilon''$  или  $\operatorname{tg} \delta$  происходит уменьшение максимальных значений  $\epsilon''$  и  $\operatorname{tg} \delta$ . Вследствие этого площадь  $S$ , ограниченная кривой, изображающей зависимость  $\epsilon''$  от  $\ln \omega$ , и осью абсцисс, на которой отложен  $\ln \omega$ , не зависит от конкретного вида правильно выбранной функции распределения  $f(\tau)$ . На рис. 4-20 эта площадь заштрихована.

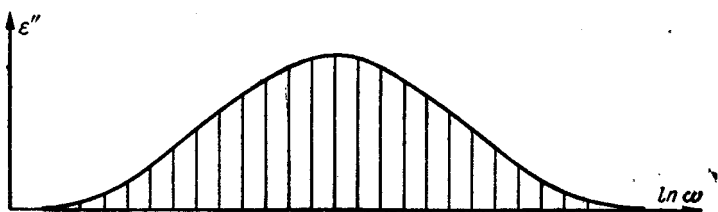


Рис. 4-20. К определению функции распределения времен релаксации  $f(\tau)$ , которая выбирается так, чтобы заштрихованная площадь равнялась  $\frac{\pi}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0)$

Вычислим площадь

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon'' d \ln \omega = \int_0^{\infty} \epsilon'' \frac{d\omega}{\omega} = (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4-110)$$

Здесь использована формула (4-109) для  $\epsilon''$  и принято во внимание, что  $\ln \omega = -\infty$  при  $\omega = 0$ . Меняя в (4-110) порядок интегрирования, найдем

$$\begin{aligned} S &= (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} \tau f(\tau) d\tau \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{1 + (\omega\tau)^2} = (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} \tau f(\tau) d\tau \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{\tau} = \\ &= \frac{\pi}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0) \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau. \end{aligned}$$

Так как  $\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1$ , то

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon'' d \ln \omega = \frac{\pi}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0). \quad (4-111)$$

Условие (4-111) учитывается при выборе вида выражения для  $\epsilon''$ , правильно описывающего зависимость  $\epsilon''$  от частоты в случае, когда имеется распределение времен релаксации.

Рассмотрим одно из выражений для  $\epsilon''$ , предложенное Фуоссом и Кирквудом. Перепишем выражение (4-95) в виде

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{(\omega\tau)^2 + (\omega\tau)^{-2}}. \quad (4-112)$$

Когда  $\omega\tau = 1$ ,  $\epsilon''$  принимает значение

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0). \quad (4-113)$$

Значение  $\epsilon''$  в максимуме можно уменьшить, умножив правые части выражений (4-112) и (4-113) на  $\lambda$ , где  $0 < \lambda < 1$ .

Выражение для  $\epsilon''$  Фуосс и Кирквуд записывают в виде

$$\epsilon'' = \frac{\lambda (\epsilon_c - \epsilon_0)}{(\omega\tau_B)^{2+\lambda} + (\omega\tau_B)^{-2-\lambda}} = \frac{\lambda}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0) \operatorname{sech} [\lambda \ln (\omega\tau_B)]; \quad (4-114)$$

здесь  $0 < \lambda < 1$  дает более широкий и менее высокий максимум, чем формула (491). Величина  $\epsilon''$  в максимуме при  $\omega\tau_B = 1$  равна

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{\lambda}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0). \quad (4-115)$$

Чем меньше  $\lambda$ , тем слабее зависимость  $\epsilon''$  от  $\omega$ , тем шире максимум в частотном ходе  $\epsilon''$  и тем более широкая функция распределения времен релаксации  $f(\tau)$ . Наиболее вероятное время релаксации, вокруг которого группируются времена релаксации молекул, обозначено  $\tau_B$ . Как легко проверить, функция Фуосса и Кирквуда (4-114) удовлетворяет условию (4-111).

### Диаграммы Коула—Коула

Большое значение при исследовании распределения времен релаксации имеют диаграммы, предложенные братьями Коул, так называемые диаграммы Коула—Коула. На диаграммах, Коула—Коула строится зависимость  $\epsilon''/\epsilon'$  от  $\epsilon'$ .

В случае одного времени релаксации эта диаграмма представляет собой полуокружность, радиус которой  $R = \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0)$  и центр лежит на оси  $\epsilon'$  на расстоянии  $\epsilon'_{\text{ц}} = \epsilon_0 + \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0)$  от начала координат (рис. 4-21). Исследуя уравнения (4-94) и (4-95), видим, что при  $\omega\tau = 0$  составляющие комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon' = \epsilon_c$  и  $\epsilon'' = 0$ , и определяем соответствующую точку на окружности, лежащую на оси  $\epsilon'$ . При  $\omega\tau = \infty$  эти составляющие  $\epsilon' = \epsilon_0$  и  $\epsilon'' = 0$ , что дает другую точку на оси  $\epsilon'$ . При  $\omega\tau = 1$  получаем  $\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0)$ ,

$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{макс}} = \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0)$ . Уравнение окружности Коула—Коула можно записать в виде

$$(\epsilon' - \epsilon'_c)^2 + (\epsilon'')^2 = R^2. \quad (4-116)$$

Подставляя сюда значение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  из уравнений (4-94) и (4-95) и выбирая

$$\epsilon'_c = \epsilon_0 + \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0), \quad (4-117)$$

$$R = \frac{1}{2} (\epsilon_c - \epsilon_0),$$

можно показать, что уравнение (4-116) удовлетворяется.

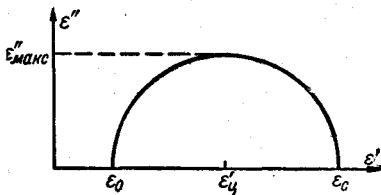


Рис. 4-21. Диаграмма Коула—Коула для случая, когда имеется только одно время релаксации

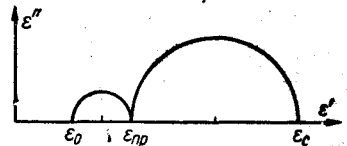


Рис. 4-22. Диаграмма Коула—Коула для случая, когда имеются два времени релаксации

Если имеется несколько времен релаксации, то вид диаграмм Коула—Коула усложняется. Например, в случае двух времен релаксации на диаграмме будут две полуокружности вместо одной. Диаграмма Коула—Коула для частотной зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ , изображенной на рис. 4-17, приведена на рис. 4-22.

Рассмотрим, как преобразуются диаграммы Коула—Коула в случае набора времен релаксации, группирующихся вокруг наиболее вероятного времени релаксации  $\tau_b$ . Заметим, что выражение для комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  можно записать в двух эквивалентных формах:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'',$$

где  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  определяются уравнениями (4-94) и (4-95) и

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + i\omega\tau}. \quad (4-118)$$

Отделяя в выражении (4-118) вещественную часть от мнимой, можно показать, что оно сводится к уравнению (4-117).

Влияние распределения времен релаксации сказывается в том, что зависимость  $\epsilon^*$  от  $\omega$  становится меньше; это можно

учесть, заменив выражение (4-118) следующим:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + (i\omega\tau_B)^{1-\alpha}}, \quad (4-119)$$

где  $0 < \alpha < 1$ . Как вытекает из уравнения (4-119), диэлектрическая проницаемость при частоте  $\omega = 0$  равна  $\epsilon_c$  и при  $\omega = \infty$  равна  $\epsilon_0$ , а мнимая часть диэлектрической проницаемости пропадает.

Разделяя в (4-119) вещественную и мнимую части, находим

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'',$$

где

$$\epsilon' = \epsilon_0 + (\epsilon_c - \epsilon_0) \frac{1 + (\omega\tau_B)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_B)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_B)^{2(1-\alpha)}}, \quad (4-120)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_c - \epsilon_0) \frac{(\omega\tau_B)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_B)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_B)^{2(1-\alpha)}}. \quad (4-121)$$

При  $\alpha = 0$ , что имеет место, когда есть только одно время релаксации, выражения (4-120) и (4-121) упрощаются и переходят в (4-94) и (4-95).

Как легко проверить, анализируя формулы (4-120) и (4-121), максимальное значение  $\epsilon'$  равно  $\epsilon_c$  при  $\omega = 0$ , минимальное значение  $\epsilon'$  равно  $\epsilon_0$  при  $\omega = \infty$ . Дифференцируя  $\epsilon''$  по  $\omega\tau_B$  и приравнявая производную нулю, находим, что  $\epsilon''$  проходит через максимум при  $\omega\tau_B = 1$ , достигая в максимуме величины

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2} \cdot \frac{\cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + \sin \frac{\pi\alpha}{2}} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2} \cdot \frac{1 - \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{\cos \frac{\pi\alpha}{2}}. \quad (4-122)$$

Очевидно, это значение меньше, чем  $\frac{1}{2}(\epsilon_c - \epsilon_0)$  — максимальная величина  $\epsilon''$  при одном времени релаксации. Чем ближе  $\alpha$  к единице, тем более размыта функция распределения времен релаксации и тем ниже величина  $\epsilon''$  в максимуме. На плоскости  $\epsilon'\epsilon''$  диаграмма Коула—Коула в случае  $\alpha \neq 0$  представится дугой окружности, пересекающей ось  $\epsilon'$  в точках  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_c$ , с радиусом

$$R = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\pi\alpha}{2}},$$



и центром, лежащим ниже оси  $\epsilon'$  на величину

$$\epsilon''_{ц} = \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}.$$

Вдоль оси  $\epsilon'$  расстояние от начала координат до центра окружности равно

$$\epsilon'_{ц} = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{2}.$$

Диаграмма Коула—Коула для случая  $\alpha \neq 0$  представлена на рис. 4-23. Радиус, проведенный от центра окружности  $O$  в точки  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_c$ , составляет с осью  $\epsilon'$

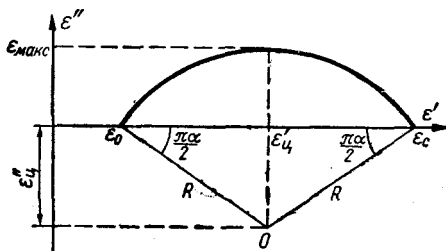


Рис. 4-23. Диаграмма Коула—Коула для случая, когда имеется набор времен релаксации

углы  $\frac{\pi\alpha}{2}$ .

Имея результаты изменений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при различных частотах, диаграмму Коула—Коула строят следующим образом. Значение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при какой-либо частоте наносят на плоскость  $\epsilon'\epsilon''$  в виде точки. Затем наносят точку, координаты которой равны соответствующим значениям  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при другой частоте, и т. д. По экспериментальным точкам проводится кривая, которая, как показывает опыт, является либо дугой окружности, либо наложением нескольких дуг. Построив окружности, определяют угол  $\frac{\pi\alpha}{2}$  и параметр

распределения  $\alpha$ . Если получается несколько дуг (см. рис. 4-22), значит в диэлектрике действует несколько механизмов релаксации или есть несколько видов молекул с различными временами релаксации.

#### 4-10. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА РЕЛАКСАТОРОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ПОТЕРИ

Теория релаксационных потерь (в случае одного времени релаксации) приводит к выражению (4-96), которое дает максимум в частотном и температурном ходе  $\operatorname{tg} \delta$ . Релаксационные потери складываются с потерями сквозной проводимости. Вклад потерь сквозной проводимости в  $\operatorname{tg} \delta$  учитывается в формуле (4-80).

По мере роста потерь сквозной проводимости релаксационные потери играют все меньшую и меньшую роль и могут быть

замаскированы потерями проводимости, как это видно на примере рис. 4-24.

При независимой от температуры статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  и небольших потерях сквозной проводимости в температурном ходе  $\text{tg } \delta$ , согласно формуле (4-96), должен иметься максимум. Этот максимум делается все менее заметен по мере роста потерь сквозной проводимости и при больших потерях сквозной проводимости может быть замаскирован потерями проводимости, как показано на рис. 4-25.

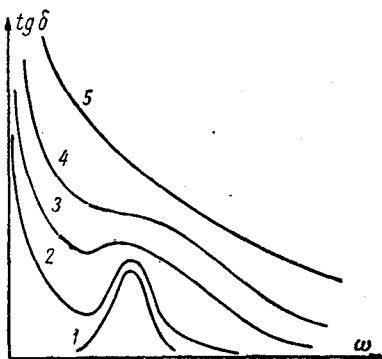


Рис. 4-24. Частотная зависимость тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$ , обусловленных релаксацией поляризации и сквозной проводимостью, которая возрастает по мере увеличения номера кривой

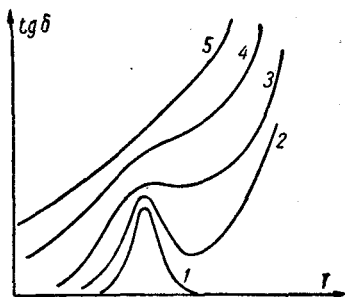


Рис. 4-25. Температурная зависимость тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$ , обусловленных релаксацией поляризации и сквозной проводимостью, которая возрастает по мере увеличения номера кривой

У некоторых диэлектриков максимум в температурном ходе  $\text{tg } \delta$  не наблюдается. У таких диэлектриков поляризация и  $\epsilon_c$  резко возрастают с температурой. Если при повышении температуры  $\epsilon_c - \epsilon_0$  возрастает с такой же скоростью, как  $1/\tau$ , то  $\text{tg } \delta$  [см. (4-96)] не проходит через максимум. Если же с увеличением температуры  $\epsilon_c - \epsilon_0$  возрастает медленнее, чем  $1/\tau$ , то выражение (4-96) приводит к максимуму релаксационных потерь в температурном ходе  $\text{tg } \delta$ , сдвинутому в область высоких температур, где он может быть легко замаскирован потерями проводимости. Частицы, которые обуславливают релаксационную поляризацию, могут быть различной природы: это могут быть дипольные молекулы, слабо связанные ионы или электроны. Такие частицы независимы от их природы называются релаксаторами. Увеличение числа релаксаторов с повышением температуры, по-видимому, происходит в керамических материалах, у которых нет максимума в температурном ходе  $\text{tg } \delta$  (рис. 4-26). В частном ходе,

снятом при постоянной температуре, когда число релаксаторов не изменяется, должен наблюдаться максимум  $\operatorname{tg} \delta$ , если только он не замаскирован потерями сквозной проводимости.

Для релаксационных потерь характерен максимум в температурном и частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$ , при повышении частоты смещающийся в сторону высоких температур, а при увеличении температуры — в область более высоких частот. Однако, когда число релаксаторов уменьшается с повышением температуры,

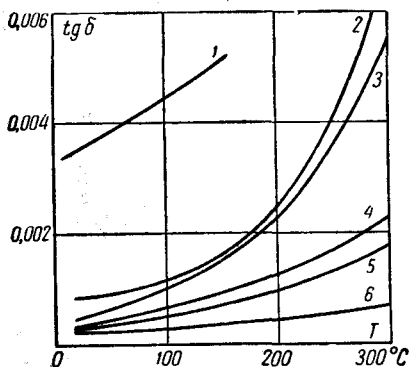


Рис. 4-26. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  основных видов установочной радиофарфоры при  $f = 10^6$  гц  
1 — радиофарфор; 2 — ультрафарфор УФ-4б; 3 — стегит С-55; 4 — шпинельная керамика Ш-15; 5 — ультрафарфор УФ-53; 6 — цельзиановая керамика ЦМ-3

например в случае, когда релаксационную поляризацию создают молекулы воды, которые испаряются при повышении температуры, положение максимума в частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  может слабо зависеть от температуры, и он может даже смещаться в сторону низких частот при повышении температуры. Это вытекает из формулы (4-100), которую перепишем в виде

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}},$$

где  $\omega_0$  — частота, при которой наблюдается максимум в частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$ . В рассматриваемом случае как  $\tau$ , так и  $\epsilon_c$  зависят от температуры.

Если с увеличением температуры  $\epsilon_c$  убывает относительно слабо, так что  $\sqrt{\epsilon_c}/\tau$  растет вследствие быстрого уменьшения  $\tau$ , то  $\omega_0$  возрастает и максимум  $\operatorname{tg} \delta$  при повышении температуры смещается в сторону высоких частот. Если же с повышением температуры  $\epsilon_c$  убывает столь резко, что  $\sqrt{\epsilon_c}/\tau$  уменьшается, то  $\omega_0$  уменьшается и максимум в частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  при увеличении температуры смещается в сторону низких частот.

Возрастание  $\operatorname{tg} \delta$ , обусловленное ростом сквозной проводимости при высоких температурах, вызывает увеличение рассеяния мощности  $W_1$  в конденсаторе при повышении температуры.

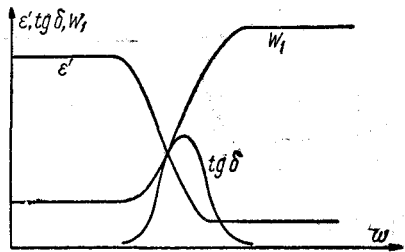
Как известно, мощность рассеяния в конденсаторе определяют формулой

$$W_1 = \omega C \operatorname{tg} \delta U^2,$$

где  $U$  — напряжение, приложенное к конденсатору;  $C$  — емкость конденсатора. При повышении частоты  $W_1$  изменяется

следующим образом. На низких частотах рассеяние мощности обусловлено потерями сквозной проводимости,  $\operatorname{tg} \delta$  убывает обратно пропорционально частоте, и рассеяние мощности не зависит от частоты. В области максимума  $\operatorname{tg} \delta$  рассеяние мощности  $W_1$  в конденсаторе возрастает с частотой (рис. 4-27). На высоких частотах  $\operatorname{tg} \delta$  релаксационных потерь снова убывает обратно пропорционально частоте и рассеяние мощности не зависит от частоты.

Рис. 4-27. Зависимости  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и рассеяния мощности  $W_1$  от частоты  $\omega$  для диэлектрика с релаксационными потерями и потерями сквозной проводимости



#### 4-11. ПОТЕРИ В ГАЗАХ И ВОЗДУШНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ИЗОЛЯЦИИ

##### Потери в газах

Потери в газообразных диэлектриках обусловлены их электрической проводимостью. В слабых полях величина электрической проводимости газов крайне мала, и в них рассеивается очень незначительная энергия. Тангенс угла диэлектрических потерь газов может быть вычислен по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi\gamma_v}{\omega\epsilon} \approx \frac{4\pi\gamma_v}{\omega}$$

где  $\gamma_v$  — удельная проводимость, измеренная в системе CGSE, и диэлектрическая проницаемость газа  $\epsilon$  может быть принята равной единице. Если известна удельная электрическая проводимость  $\gamma_v$  [ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ], то  $\operatorname{tg} \delta$  следует определять по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = 4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} \frac{\gamma_v}{\omega} = 1,8 \cdot 10^{12} \frac{\gamma_v}{f}, \quad (4-123)$$

где  $f$  — частота электрического поля,  $\text{гц}$ .

Плотность тока насыщения  $j_{\text{нас}}$  в газах при расстояниях между электродами около 1 см составляет примерно  $10^{-19} \text{ а/см}^2$ , так что электропроводность в полях с напряженностью около 1 в/см имеет величину  $10^{-19} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вследствие малой электропроводности  $\operatorname{tg} \delta$  газов также очень мал и на частотах 50 гц не превосходит  $10^{-9}$ .

Большая энергия рассеивается в газе, если в нем происходит ударная ионизация и он утрачивает изолирующие свойства.

### Потери в воздушных включениях

Ионизация газа, содержащегося в воздушных включениях электрической изоляции (называемых также для краткости порами или полостями), приводит к ионизационным потерям. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в случае, когда возникают ионизационные потери, от приложенного напряжения  $U$  показана на рис. 4-28. В слабых полях при напряжениях, меньших, чем  $U_n$ , газ не ионизируется и тангенс угла диэлектрических потерь определяется только рассеянием мощности в диэлектрике, остается постоянным и равным  $\text{tg } \delta_0$ .

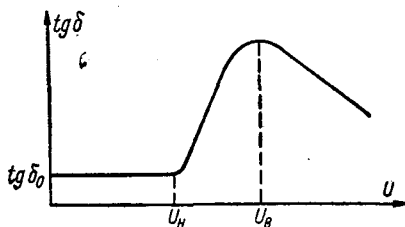


Рис. 4-28. Зависимость  $\text{tg } \delta$  диэлектрика с воздушными включениями от напряжения при ионизационных потерях

В сильных полях при напряжении  $U_n$  возникает ионизация и, следовательно, ионизационные потери. Электрическая прочность газа  $E_{пр}$  зависит от размеров  $d$  воздушного включения в направлении электрического поля  $E$  (рис. 4-29). Поэтому вначале газ ионизируется только в самых крупных включениях. По мере роста напряжения ионизация газа происходит в более мелких включениях. Потери мощности во всех включениях складываются, вследствие чего  $\text{tg } \delta$  увеличивается. В отдельном ионизированном воздушном включении рассеивается энергия, пропорциональная напряженности электрического поля в диэлектрике и, следовательно, пропорциональная напряжению  $U$ , приложенному к диэлектрику. Если все включения ионизированы, то рассеиваемая в них мощность  $W_1$  линейно возрастает с увеличением напряжения  $U$ . Составляя уравнение

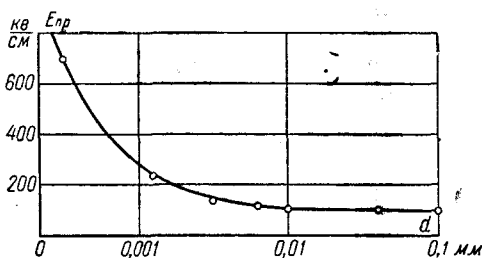


Рис. 4-29. Зависимость электрической прочности  $E_{пр}$  газа в воздушном включении от размера воздушного включения  $d$  в направлении электрического поля ( $E = G_{пр}$ )

где  $A$  — постоянная, зависящая от размеров и содержания включений в диэлектрике, находим

$$W_1 = AU = \omega C \text{tg } \delta U^2, \quad (4-124)$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от размеров и содержания включений в диэлектрике, находим

$$\text{tg } \delta = \frac{B}{U},$$

где  $B$  — постоянная при заданной частоте. Таким образом, при напряжениях, больших  $U_b$  (рис. 4-28), газ во всех включениях ионизирован и рассеяние энергии увеличивается пропорционально приложенному напряжению, а  $\operatorname{tg} \delta$  падает.

Потери в воздушном включении эллипсоидальной формы поддаются расчету, который, однако, отличается сложностью.

В простейшем случае воздушного включения сферической формы потери могут быть определены следующим образом. Напряженность поля  $G$  в этом включении больше, чем средняя напряженность поля  $E$  в диэлектрике, которое вдали от включения предполагается однородным,

$$G = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E,$$

здесь  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика;  $E$  — напряженность электрического поля вдали от полости.

Если напряженность в диэлектрике повышается до величины пробивной напряженности  $E_{\text{пр}}$ , напряженность поля в полости достигает величины

$$G_{\text{пр}} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E_{\text{пр}},$$

при которой в полости нарушается электрическая прочность газа и происходит разряд. Как видно из рис. 4-29, пробивная напряженность  $G_{\text{пр}}$  зависит от диаметра поры  $d$ . Во время одного разряда выделяется энергия

$$W_{\text{разр}} = \frac{d^3}{16} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E_{\text{пр}}^2.$$

Если диэлектрик находится в переменном электрическом поле, частота которого  $f$  и амплитудная напряженность  $E_a$ , то за 1 сек в полости происходит  $N$  разрядов,

$$N = 4nf = 4 \left( \frac{E_a}{E_{\text{пр}}} - \delta \right) f,$$

где  $0 \leq \delta < 1$ ;  $n$  — число разрядов за одну четверть периода переменного напряжения.

Следовательно, за 1 сек в шаровом воздушном включении диэлектрика, находящегося в сильном электрическом поле, рассеивается энергия

$$W_N = W_{\text{разр}} N = \frac{d^3}{4} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E_{\text{пр}}^2 n f.$$

Вводя обозначение

$$E^+ = E_a - \delta E_{\text{пр}},$$

получаем

$$W_N = \frac{d^3}{4} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E_{\text{пр}} E^+ f.$$

Мощность, рассеиваемая во включении на ионизацию, пропорциональна частоте приложенного напряжения, напряженности электрического поля в диэлектрике и объему включения. Поэтому значительная энергия рассеивается только в крупных включениях, размерами больше 0,1 мм. Большое выделение энергии в крупных воздушных включениях на высоких частотах может привести к разрушению диэлектрика.

#### 4-12. МЕЖДУСЛОЙНАЯ (МИГРАЦИОННАЯ) ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПОТЕРИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПОСТОЯННОГО ПОЛЯ

##### Природа миграционных потерь

Движение свободных зарядов — положительных и отрицательных ионов и электронов — и их закрепление на дефектах и поверхностях раздела различных диэлектриков в электроизоляционном материале представляет собой междуслойную (миграционную) поляризацию и сопровождается потерями. Если в единице объема диэлектрика  $N$  положительных зарядов  $q$  сместились на расстояние  $l$  относительно отрицательных зарядов, то величина миграционной поляризации диэлектрика

$$P_m = qlN.$$

При возникновении и исчезновении миграционной поляризации происходят миграционные потери. Миграционная поляризация может возникать в однородных диэлектриках, в которых свободные электрические заряды могут захватываться чужеродными ионами примесей, дислокациями и трещинами в различных частях объема диэлектрика. Миграционная поляризация наблюдается также и в неоднородных диэлектриках, состоящих из частей с различными диэлектрическими проницаемостями и проводимостями. В таких неоднородных диэлектриках свободные заряды могут собираться на поверхностях раздела различных диэлектриков, приводя к частному виду миграционной поляризации — к так называемой междуслойной поляризации и потерям Максвелла—Вагнера. (Миграционная поляризация согласно современной терминологии называется междуслойной поляризацией, хотя последняя является лишь разновидностью миграционной поляризации). Процессы, происходящие в двухслойном диэлектрике, были подробно рассмотрены Вагнером, который исходил из представлений Максвелла.

##### Процессы в конденсаторе с двухслойным диэлектриком при включении и выключении постоянного напряжения

Пусть имеется плоский конденсатор с диэлектриком, состоящим из двух соприкасающихся плоскопараллельных слоев (рис. 4-30, а). Первый слой характеризуется диэлектрической

проницаемостью  $\epsilon_1$ , удельной проводимостью  $\gamma_1$  и имеет толщину  $d_1$ . Соответственные величины для второго слоя обозначены через  $\epsilon_2$ ,  $\gamma_2$  и  $d_2$ . Предположим, что  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  не зависят от величины и продолжительности действия напряжения. Пусть в момент  $t = 0$  к конденсатору прикладывается напряжение  $U_0$ . В силу непрерывности вектора электрического смещения  $D$  на границе первого и второго слоев в момент включения напряжения имеем

$$D_1 = D_2 \text{ и } \epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2, \quad (4-125)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  — величина вектора электрической индукции в первом и втором слоях соответственно;  $E_1$  и  $E_2$  — напряженности электрического поля в первом и втором слоях.

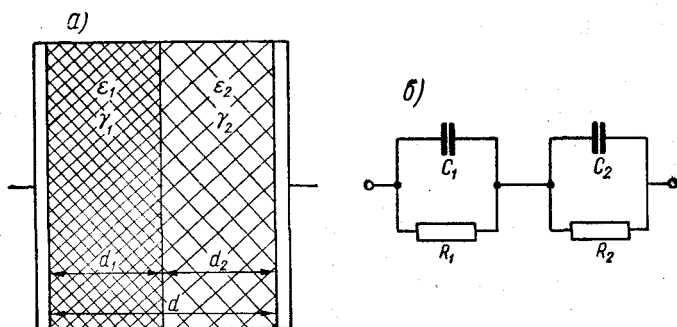


Рис. 4-30. Конденсатор с двуслойным диэлектриком (а) и его эквивалентная схема (б)

Напряжения на первом и втором слоях равны соответственно

$$U_1 = E_1 d_1 \text{ и } U_2 = E_2 d_2,$$

причем

$$U_0 = U_1 + U_2 = E_1 d_1 + E_2 d_2. \quad (4-126)$$

Из (4-125) и (4-126) найдем напряженности электрического поля в первом и втором слоях в момент включения напряжения

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 U_0}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1} \text{ и } E_2 = \frac{\epsilon_1 U_0}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1}. \quad (4-127)$$

Таким образом, в момент включения напряжения напряженности в слоистом диэлектрике распределяются по диэлектрическим проницаемостям, причем величины напряженностей обратно пропорциональны значениям диэлектрических проницаемостей.

Если двуслойный диэлектрик достаточно долго находился под напряжением, то на поверхностях раздела собираются



свободные заряды и вследствие этого соотношения (4-125) могут нарушиться, а плотности токов проводимости в первом  $j_1$  и втором  $j_2$  слоях будут равны:  $j_1 = j_2$ , т. е.

$$\gamma_1 E_1 = \gamma_2 E_2. \quad (4-128)$$

Из (4-126) и (4-128) определим напряженности электрического поля в первом и втором слоях двуслойного диэлектрика, который достаточно долго находился под напряжением  $U_0$ ,

$$E_1 = \frac{\gamma_2 U_0}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1}, \quad E_2 = \frac{\gamma_1 U_0}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1}. \quad (4-129)$$

Следовательно, после продолжительной выдержки двуслойного диэлектрика под напряжением в нем устанавливается распределение напряженностей по проводимостям, причем величина электрической напряженности в слое пропорциональна его удельному сопротивлению.

Если диэлектрические проницаемости слоев  $\epsilon$  пропорциональны проводимостям этих слоев  $\gamma$ , в частности, если в случае двуслойного диэлектрика

$$\frac{\epsilon_1}{\gamma_1} = \frac{\epsilon_2}{\gamma_2} \quad \text{и} \quad \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (4-130)$$

то, как легко проверить, выражения (4-127) и (4-129) дают одни и те же значения напряженностей; следовательно, напряженности электрического поля в слоях с течением времени не изменяются, а свободные заряды на поверхности раздела не собираются. Если условия (4-130) не соблюдаются, то напряженности электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  изменяются с течением времени.

Определим зависимость  $E_1$  и  $E_2$  от времени  $t$ , истекшего после включения постоянного напряжения  $U_0$ , учитывая условие непрерывности вектора плотности полного тока  $j_n$  (тока проводимости  $\gamma E$  и тока смещения  $\frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \frac{dE}{dt}$ ) на границе раздела слоев,

$$j_n = \gamma_1 E_1 + \frac{\epsilon_1}{4\pi} \cdot \frac{dE_1}{dt} = \gamma_2 E_2 + \frac{\epsilon_2}{4\pi} \cdot \frac{dE_2}{dt}. \quad (4-131)$$

Исключив отсюда  $E_2$  с помощью (4-126), найдем

$$\gamma_1 E_1 + \frac{\epsilon_1}{4\pi} \cdot \frac{dE_1}{dt} = \frac{\gamma_2}{d_2} (U_0 - E_1 d_1) + \frac{\epsilon_2}{4\pi d_2} \left( -d_1 \frac{dE_1}{dt} \right).$$

Умножая обе части этого уравнения на  $d_2$  и перенося члены, содержащие  $E_1$  и  $dE_1/dt$  в левую часть, получаем

$$(d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1) E_1 + \frac{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1}{4\pi} \frac{dE_1}{dt} = \gamma_2 U_0.$$

Отсюда

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{4\pi(d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1)}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} E_1 = \frac{4\pi\gamma_2}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} U_0. \quad (4-132)$$

Вводя обозначение

$$\tau = \frac{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1}{4\pi(d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1)}, \quad (4-133)$$

где  $\tau$  имеет размерность времени, равенство (4-132) можем записать в виде

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{1}{\tau} E_1 = \frac{4\pi\gamma_2}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} U_0. \quad (4-134)$$

Интегрируя (4-134), находим

$$E_1 = \frac{4\pi\gamma_2\tau}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} U_0 + Ce^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{\gamma_2 U_0}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} + Ce^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4-135)$$

где  $C$  — постоянная, которую следует подобрать так, чтобы при  $t = 0$  напряженности электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  определялись выражениями (4-127). Подставив значение  $E_1$  из (4-127) в (4-135) и положив  $t = 0$ , найдем постоянную

$$C = \left( \frac{\varepsilon_2}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} - \frac{\gamma_2}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} \right) U_0.$$

Подставляя значение  $C$  в уравнение (4-135), получаем зависимость напряженности электрического поля  $E_1$  в первом слое от времени  $t$ , истекшего после включения постоянного напряжения  $U_0$ ,

$$E_1 = \frac{\gamma_2 U_0}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} + \left( \frac{\varepsilon_2}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} - \frac{\gamma_2}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} \right) U_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4-136)$$

Аналогично можно получить формулу, которая описывает изменение напряженности  $E_2$  во втором слое со временем  $t$  после включения постоянного напряжения  $U_0$ ,

$$E_2 = \frac{\gamma_1 U_0}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} + \left( \frac{\varepsilon_1}{d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1} - \frac{\gamma_1}{d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1} \right) U_0 e^{-\frac{t}{\tau}}; \quad (4-137)$$

здесь постоянная времени  $\tau$  определяется выражением (4-133).

При повышении напряжения на конденсаторе от нуля до  $U_0$  в момент включения напряжения через конденсатор течет ток, связанный с возникновением поляризации, которую будем считать безынерционной. После установления напряжения  $U_0$  через конденсатор течет ток  $i = S j_{\text{н}}$ , где  $S$  — площадь электродов

конденсатора. Величину тока  $i$  через конденсатор можно найти, подставляя значение  $E_1$  или  $E_2$  в уравнение (4-131),

$$i = \frac{\gamma_1 \gamma_2 S U_0}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} + \frac{(\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)^2 d_1 d_2 S U_0}{(d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1)^2 (d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1)} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4-138)$$

Таким образом, ток через конденсатор с двуслойным диэлектриком, равный

$$i = i_{\text{ост}} + i_{\text{абс}},$$

состоит из двух частей: остаточного тока

$$i_{\text{ост}} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 S U_0}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1}, \quad (4-139)$$

который не зависит от времени и является током сквозной проводимости, и тока, связанного с накоплением зарядов на поверхности раздела диэлектриков и называемого абсорбционным током

$$i_{\text{абс}} = \frac{(\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)^2 d_1 d_2 S U_0}{(d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1)^2 (d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1)} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4-140)$$

Величина абсорбционного тока экспоненциально убывает со временем. Полный ток  $i$  в начальные моменты времени может значительно превосходить по величине остаточный ток  $i_{\text{ост}}$ . Поэтому измерение остаточного тока производят по истечении времени  $t$ , когда абсорбционный ток спадет и полный ток  $i$  станет равен остаточному току.

Если после того, как абсорбционный ток спадет практически до нуля, замкнуть обкладки конденсатора накоротко, то во внешней цепи пойдет абсорбционный ток, величина которого определяется уравнением (4-140), где  $U_0$  — напряжение на конденсаторе в момент, непосредственно предшествующий замыканию обкладок, и  $t$  — время, истекшее с момента замыкания электродов конденсатора. Направление абсорбционного тока после замыкания обкладок конденсатора накоротко противоположно направлению абсорбционного тока, который проходил через конденсатор, когда к нему было приложено напряжение  $U_0$ .

Распределение напряжения и напряженностей в конденсаторе с двуслойным диэлектриком представлено на рис. 4-31. Как видно из рис. 4-31, б, в плоских однородных слоях напряженность электрического поля одинакова во всех точках одного слоя. Со временем величины напряженностей изменяются, в одном слое напряженность убывает, а в другом возрастает. Перераспределение напряженностей необходимо иметь в виду при рассмотрении процессов в неоднородных диэлектриках, например

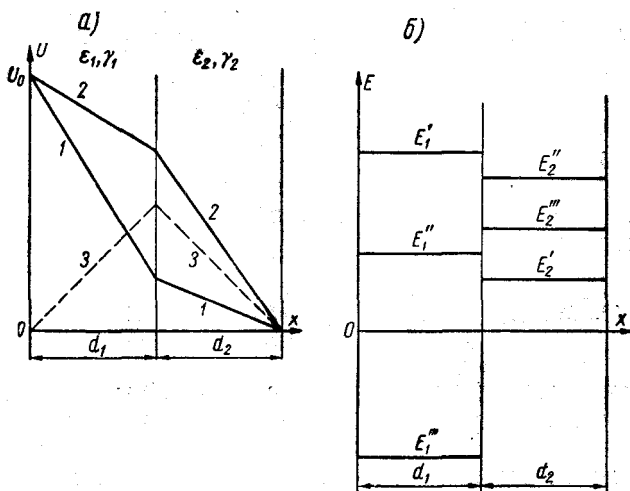


Рис. 4-31. Распределение напряжения (а) и напряженностей (б) в конденсаторе с двуслойным диэлектриком  $\epsilon_1 < \epsilon_2, \gamma_1 > \gamma_2$ ; 1 — в момент включения постоянного напряжения  $U_0$ ; 2 — после выдержки под напряжением  $U_0$  в течение продолжительного времени; 3 — после закорачивания электродов накоротко

$E_1', E_1'', E_1'''$  и  $E_2', E_2'', E_2'''$  — напряженности в первом и втором слоях в момент включения напряжения, после продолжительной выдержки под напряжением и в момент выключения напряжения соответственно

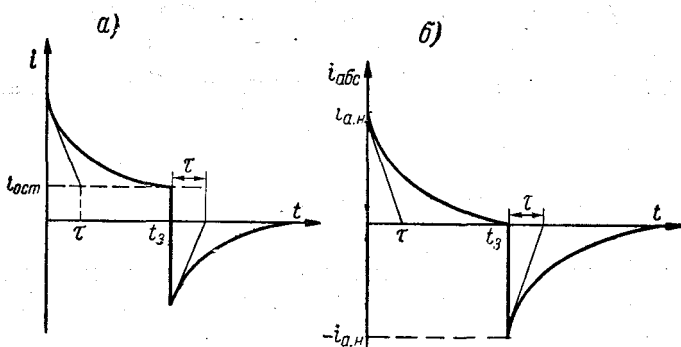


Рис. 4-32. Зависимость тока через конденсатор с двуслойным диэлектриком от времени при включении напряжения в момент  $t = 0$  и замыкании обкладок накоротко в момент  $t = t_3$ : а — для полного тока  $i = i_{ост} \nabla i_{abc}$ ; б — для абсорбционного тока  $i_{abc}$

в миканитах. После замыкания обкладок накоротко на поверхности раздела диэлектриков остается электрический заряд (положительный в выбранном нами случае), поэтому поле в конденсаторе сразу не уменьшается до нуля.

Зависимости полного  $i$  и абсорбционного  $i_{\text{абс}}$  токов представлены на рис. 4-32.

В ряде случаев абсорбционным током называют уменьшающийся со временем ток, связанный с установлением замедленных видов поляризации.

#### 4-13. МЕЖДУСЛОЙНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПОТЕРИ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Характеристики конденсатора с двуслойным диэлектриком на переменном токе удобно определять, пользуясь символическим методом и эквивалентной схемой, приведенной на рис. 4-30, б. В этой схеме емкости и сопротивления первого и второго слоев равны соответственно

$$C_1 = \frac{\epsilon_1 S}{4\pi d_1}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_2 S}{4\pi d_2};$$

$$R_1 = \frac{d_1}{\gamma_1 S}, \quad R_2 = \frac{d_2}{\gamma_2 S}.$$

Сопротивление конденсатора с двуслойным диэлектриком постоянному току равняется

$$R_0 = R_1 + R_2 = \left( \frac{d_1}{\gamma_1} + \frac{d_2}{\gamma_2} \right) \frac{1}{S} = \frac{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1}{\gamma_1 \gamma_2 S}. \quad (4-141)$$

Под действием постоянного напряжения  $U_0$  через конденсатор течет постоянный ток, равный остаточному току  $i_{\text{ост}}$ . Сравнивая (4-139) и (4-141), видим, что

$$i_{\text{ост}} = \frac{U_0}{R_0}.$$

Безынерционная емкость конденсатора (т. е. емкость конденсатора на очень высоких частотах, когда током проводимости через сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  можно пренебречь) равна

$$C_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad \text{или} \quad \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2},$$

откуда

$$C_0 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 S}{4\pi (d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1)}. \quad (4-142)$$

Найдем ток  $i$  через конденсатор в случае, когда к нему приложено синусоидальное напряжение

$$u = U_m \sin \omega t, \quad \dot{U} = \frac{U_m}{\sqrt{2}} e^{i \frac{\pi}{2}}$$

с амплитудой  $U_m = \sqrt{2} U_0$  и частотой  $\omega$ .

Согласно закону Ома, записанному в символической форме, комплексный ток

$$i = \dot{U} Y,$$

где  $Y$  — комплексная проводимость цепи, которая выражается через комплексные проводимости  $Y_1$  и  $Y_2$  элементов цепи

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_1} + \frac{1}{Y_2} \quad \text{или} \quad Y = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2}; \quad (4-143)$$

здесь

$$Y_1 = \frac{1}{R_1} + i\omega C_1 = \frac{1 + i\omega\tau_1}{R_1}, \quad (4-144)$$

$$Y_2 = \frac{1}{R_2} + i\omega C_2 = \frac{1 + i\omega\tau_2}{R_2}. \quad (4-145)$$

В выражениях (4-144) и (4-145)  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — постоянные времени для первого и второго слоев,

$$\tau_1 = R_1 C_1 = \frac{\epsilon_1}{4\pi\gamma_1} \quad \text{и} \quad \tau_2 = R_2 C_2 = \frac{\epsilon_2}{4\pi\gamma_2}.$$

Подставляя значения  $Y_1$  и  $Y_2$  в (4-143), находим

$$Y = \frac{(1 + i\omega\tau_1)(1 + i\omega\tau_2)}{(1 + i\omega\tau_2)R_1 + (1 + i\omega\tau_1)R_2} = \frac{(1 + i\omega\tau_1)(1 + i\omega\tau_2)}{R_0(1 + i\omega\tau)}, \quad (4-146)$$

где время релаксации поляризации для конденсатора с двуслойным диэлектриком

$$\tau = \frac{R_1\tau_2 + R_2\tau_1}{R_1 + R_2} = \frac{d_1\epsilon_2 + d_2\epsilon_1}{4\pi(d_1\gamma_2 + d_2\gamma_1)}.$$

Это выражение совпадает с полученным ранее [см. (4-133)].

Умножая числитель и знаменатель формулы (4-146) на  $1 - i\omega\tau$  и выполняя простые преобразования, получаем

$$Y = g + ib = \frac{1 + [(\tau_1 + \tau_2)\tau - \tau_1\tau_2]\omega^2}{R_0[1 + (\omega\tau)^2]} + i \frac{(\tau_1 + \tau_2 - \tau)\omega + \tau_1\tau_2\omega^3}{R_0[1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (4-147)$$

Проанализируем выражение (4-147). При  $\omega \rightarrow 0$  мнимая часть  $Y$  пропадает,  $b \rightarrow 0$  и  $g \rightarrow \frac{1}{R_0}$ , так что  $Y = \frac{1}{R_0}$ . Следовательно,

при очень низких частотах в проводимости играют роль сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ .

Как легко определить,  $g$  не зависит от частоты, если  $\tau_1 = \tau_2 = \tau = R_1 C_1 = R_2 C_2$ . Действительно, подставив эти значения постоянных времени в уравнение (4-147), найдем, что  $g = \frac{1}{R_0}$ , а  $b = \omega C_0 = \omega \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$  во всем интервале частот. В этом случае схему, приведенную на рис. 4-30, б, можно заменить параллельно включенными идеальной емкостью  $C_0$  и сопротивлением  $R_0$ .

Пренебрегая в (4-147) членами, не содержащими  $\omega$ , получаем, что на очень высоких частотах активная проводимость

$$g = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{(\tau_1 + \tau_2) \tau - \tau_1 \tau_2}{\tau^2} =$$

$$= \frac{1}{R_0} \cdot \frac{C_1^2 + C_2^2 + \frac{R_1}{R_2} C_1^2 + \frac{R_2}{R_1} C_2^2}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2}. \quad (4-148)$$

Если  $R_1 C_1 \neq R_2 C_2$  величина  $g$  на высоких частотах больше, чем  $1/R_0$ , т. е. больше, чем на низких частотах и постоянном токе. Тогда два последних члена в числителе формулы (4-148) больше, чем третий член в знаменателе, т. е.

$$\frac{\frac{R_1}{R_2} C_1^2 + \frac{R_2}{R_1} C_2^2}{2C_1 C_2} = \frac{1}{2} \left( \frac{R_1 C_1}{R_2 C_2} + \frac{R_2 C_2}{R_1 C_1} \right) > 1. \quad (4-149)$$

Если же  $R_1 C_1 = R_2 C_2$ , то в (4-149) нужно поставить знак равенства.

Пусть  $R_1 C_1 \neq R_2 C_2$ ; введя обозначение  $\frac{R_1 C_1}{R_2 C_2} = x$ , перепишем (4-149) в виде

$$\frac{1}{2} \left( x + \frac{1}{x} \right) > 1 \quad (4-150)$$

и докажем, что неравенство соблюдается. Прежде всего заметим, что неравенство (4-150) очевидно, если  $x > 2$  или  $x < \frac{1}{2}$ . Если  $x \neq 1$ , то, преобразуя неравенство (4-150), можно показать, что оно выполняется,

$$\frac{x^2 + 1}{x} > 2, \quad x^2 + 1 > 2x, \quad x^2 - 2x + 1 > 0, \quad (x - 1)^2 > 0. \quad (4-151)$$

Последнее неравенство очевидно, поскольку квадрат любого действительного числа больше нуля.

Увеличение активной проводимости на высоких частотах может быть весьма существенным, если значительно различаются диэлектрические проницаемости и удельные сопротивления слоев. Пусть, например,  $C_1 \gg C_2$  и  $R_1 \gg R_2$ , тогда в (4-148) можем отбросить члены, содержащие  $C_2$  и  $R_2$ , как малые, и получим

$$g = \frac{1}{R_0} \left( 1 + \frac{R_1}{R_2} \right).$$

Отсюда следует важный практический вывод, что в неоднородных диэлектриках, в которых имеются области с различными

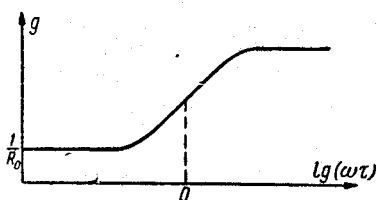


Рис. 4-33. Зависимость активной проводимости  $g$  конденсатора с двуслойным диэлектриком от частоты в случае, если  $R_1 C_1 \neq R_2 C_2$

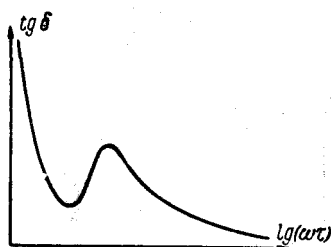


Рис. 4-34. Зависимость  $\text{tg } \delta$  конденсатора с двуслойным диэлектриком от частоты

диэлектрическими проницаемостями и проводимостями, активная проводимость может заметно возрастать с повышением частоты. Зависимость активной проводимости  $g$  от частоты представлена на рис. 4-33.

Найдем зависимость  $\text{tg } \delta$  конденсатора с двуслойным диэлектриком от частоты. Из (4-147) получим

$$\text{tg } \delta = \frac{g}{b} = \frac{1 + [(\tau_1 + \tau_2) \tau - \tau_1 \tau_2] \omega^2}{(\tau_1 + \tau_2 - \tau) \omega + \tau_1 \tau_2 \omega^3}. \quad (4-152)$$

В частотном ходе  $\text{tg } \delta$  имеются минимум и максимум, которые при повышении температуры, т. е. при уменьшении  $R_1$  и  $R_2$  и, следовательно, при уменьшении  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau$ , сдвигаются в сторону высоких частот. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты показана на рис. 4-34.

В области высоких частот  $\text{tg } \delta$  слоистого диэлектрика можно определить по формуле

$$\text{tg } \delta = \frac{C_1 \text{tg } \delta_2 + C_2 \text{tg } \delta_1}{C_1 + C_2}, \quad (4-153)$$

где  $\text{tg } \delta_1$  и  $\text{tg } \delta_2$  — значения тангенса угла диэлектрических потерь для первого и второго слоя соответственно.



Проводимость конденсатора с двуслойным диэлектриком можно характеризовать эффективной емкостью  $C'$  и эффективным сопротивлением  $R'$ :

$$Y = g + ib = \frac{1}{R'} + i\omega C'; \quad (4-154)$$

как  $R'$ , так и  $C'$  зависят от частоты.

Рассмотрим зависимость  $C'$  от частоты. Из (4-147) и (4-154) получим

$$C' = \frac{b}{\omega} = \frac{(\tau_1 + \tau_2 - \tau) + \tau_1 \tau_2 \omega^2}{R_0 [1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (4-155)$$

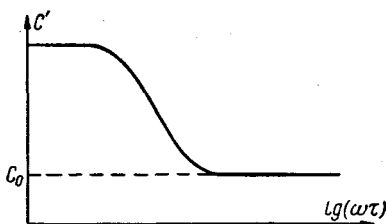


Рис. 4-35. Зависимость эффективной емкости  $C'$  конденсатора с двуслойным диэлектриком от частоты в случае, если  $R_1 C_1 \neq R_2 C_2$ .

Пренебрегая членами, не содержащими  $\omega$ , при  $\omega \rightarrow \infty$  находим, что на достаточно высоких частотах

$$C' = \frac{\tau_1 \tau_2}{R_0 \tau^2} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = C_0. \quad (4-156)$$

Можно отметить, что, если емкости  $C_1$  и  $C_2$  существенно различаются, например если  $C_1 \gg C_2$ , то емкость на высоких частотах примерно равна меньшей емкости, т. е.  $C' = C_0 \approx C_2$ .

На низких частотах при  $\omega \rightarrow 0$  в (4-155) можно пренебречь членами, содержащими  $\omega$ , тогда

$$C' = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau}{R_0} = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2}{R_0^2} = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2}{(R_1 + R_2)^2}. \quad (4-157)$$

Если  $R_1 C_1 = R_2 C_2$ , то из (4-149) следует, что  $C' = C_0$ . Если же  $R_1 C_1 \neq R_2 C_2$ , то, как можно показать,  $C' > C_0$ . Например, если  $R_1 \gg R_2$  и  $C_1 \gg C_2$ , то, пренебрегая в (4-157) членами, содержащими  $R_2$ , находим, что  $C'$  равно  $C_1$ , т. е. большей из емкостей.

У конденсаторов с неоднородными диэлектриками, в которых имеются области с различными диэлектрическими проницаемостями и проводимостями, эффективная емкость  $C'$  может уменьшаться с увеличением частоты. Зависимость  $C'$  от частоты представлена на рис. 4-35. Уменьшение  $C'$  с ростом частоты проявляется очень сильно, если в диэлектрике содержатся области с повышенной проводимостью. Например,  $C'$  резко убывает с увеличением частоты у ферритов.

#### 4-14. РЕЗОНАНСНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И РЕЗОНАНСНЫЕ ПОТЕРИ

Тепловое движение в кристаллах можно рассматривать как совокупность продольных и поперечных акустических и оптических колебаний. При акустических колебаниях соседние ионы движутся в одном направлении, а при оптических колебаниях — в противоположных направлениях. Например, в ионных кристаллах при оптических колебаниях соседние положительные и отрицательные ионы движутся в противоположные стороны. Сила со стороны электрического поля действует на положительные и отрицательные ионы в противоположных направлениях, поэтому поле может усиливать оптические колебания ионов и не влияет на акустические колебания. Если частота электрического поля близка к частоте оптических колебаний ионов, то амплитуда колебаний ионов значительно увеличивается, вследствие чего возникает резонансная поляризация.

Электрическое поле влияет также на упругие колебания дипольных молекул в твердых и жидких диэлектриках. Если частота электрического поля близка к собственной частоте колебаний диполей, то колебания молекул могут возрасти, что приведет к появлению резонансной поляризации в дипольном диэлектрике. Резонансная поляризация представляет собой упруго-ионную или упруго-дипольную поляризацию при частотах электрического поля, близких к собственным частотам колебаний ионов или дипольных молекул, поэтому она должна наступать при частотах, лежащих в области инфракрасного спектра. Однако в некоторых материалах заметное увеличение поляризации с ростом частоты связано с резонансным механизмом поляризации. В частности, в некоторых полученных спеканием ионных поликристаллических материалах наблюдается возрастание поляризации при частотах  $10^8$ — $10^{10}$  гц.

Рассмотрим качественно механизм резонансной поляризации и связанных с нею резонансных потерь. Пусть в диэлектрике в направлении оси  $x$  действует электрическое поле  $E$ , изменяющееся со временем по косинусоидальному закону, которое запишем в комплексной форме

$$E = E_0 e^{i\omega t}, \quad (4-158)$$

где  $E_0$  — амплитуда среднего электрического поля;  $\omega$  — частота. Под действием электрического поля  $E$  ионы совершают вынужденные колебания. Локальное поле  $E_n$ , действующее на ионы, примем равным полю Лорентца

$$E_n = E + \frac{4\pi}{3} P = E + \frac{4\pi}{3} P_1 + \frac{4\pi}{3} P_2, \quad (4-159)$$

где  $P$  — поляризация, которая складывается из ионной и электронной поляризаций. Разобьем поляризацию  $P$  на два члена:  $P_1$  — ионную поляризацию и связанную с ней электронную поляризацию;  $P_2$  — безынерционную электронную поляризацию, равную

$$P_2 = \frac{v^2 - 1}{4\pi} E. \quad (4-160)$$

Поляризация  $P_1$  пропорциональна дипольному моменту  $\mu$ , возникающему при смещении  $X$  положительного и отрицательного ионов относительно друг друга,

$$P_1 = N\lambda qX = N\lambda\mu; \quad \mu = qX, \quad (4-161)$$

здесь  $N$  — число пар ионов в единице объема;  $\lambda$  — коэффициент пропорциональности;

$$X = X_1 - X_2, \quad (4-162)$$

где  $X_1$  — смещение положительного иона из центра его равновесия;  $X_2$  — смещение отрицательного иона из центра его равновесия.

Упругая сила, действующая на положительный ион,

$$F = -C(X_1 - X_2).$$

Уравнения движения положительного и отрицательного ионов под действием силы электрического поля  $eE_n$  и упругой силы  $F$  запишется в виде

$$M_1 \ddot{X}_1 + C(X_1 - X_2) = qE_n, \quad (4-163)$$

$$M_2 \ddot{X}_2 + C(X_2 - X_1) = -qE_n, \quad (4-164)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — массы положительного и отрицательного ионов. Введем эффективную массу

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{или} \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (4-165)$$

Деля (4-163) на  $M_1$  и (4-164) на  $M_2$  и вычитая из (4-163) уравнение (4-164), согласно формулам (4-162) и (4-165) получаем выражение

$$\ddot{X} + \frac{C}{M} X = \frac{q}{M} E_n, \quad (4-166)$$

которое описывает движение осциллятора, состоящего из пары ионов. Отношение  $C/M$ , как известно, представляет собой квадрат собственной частоты осциллятора  $\omega_0$ , т. е.

$$\frac{C}{M} = \omega_0^2.$$

Чтобы учесть рассеяние энергии в кристалле, введем в уравнение (4-166) силу трения, которую будем считать пропорциональной  $\dot{X}$ ,

$$\ddot{X} + 2\alpha\dot{X} + \omega_0^2 X = \frac{q}{M} E_{\text{л}}, \quad (4-167)$$

где  $2\alpha$  — коэффициент трения.

Умножив (4-167) на  $Nq$  и приняв во внимание (4-161), для ионной поляризации диэлектрика  $P_1$  получим

$$\ddot{P}_1 + 2\alpha\dot{P}_1 + \omega_0^2 P_1 = \frac{\lambda N q^2}{M} E_{\text{л}}. \quad (4-168)$$

Выражая  $E_{\text{л}}$  через  $E$ ,  $P_1$  и  $P_2$  с помощью (4-159) и (4-160) и перенося члены, содержащие  $P_1$ , в левую часть уравнения (4-168) находим

$$\ddot{P}_1 + 2\alpha\dot{P}_1 + \left( \omega_0^2 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\lambda N q^2}{M} \right) P_1 = \frac{\nu^2 + 2}{3} \cdot \frac{\lambda N q^2}{M} E. \quad (4-169)$$

Под влиянием поляризации среды частота колебания осцилляторов снижается и становится равной

$$\omega_c = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\lambda N q^2}{M}}. \quad (4-170)$$

Введем обозначение

$$C = \frac{\nu^2 + 2}{3} \cdot \frac{\lambda N q^2}{M},$$

где  $C$  — постоянная в области интересующих нас частот, когда не заметна инерционность электронной поляризации. Перепишем уравнение (4-169):

$$\ddot{P}_1 + 2\alpha\dot{P}_1 + \omega_c^2 P_1 = CE. \quad (4-171)$$

Для электрического поля  $E$ , изменяющегося по косинусоидальному закону [см. (4-158)], решение уравнения (4-171) имеет вид

$$P_1 = P_0 e^{i(\omega t - \psi)} = \frac{CE_0 e^{i\omega t}}{\omega_c^2 - \omega^2 + i2\alpha\omega}.$$

Сдвиг фаз  $\psi$  между электрическим полем и поляризацией возникает вследствие существования потерь. Поляризация отстает по фазе от электрического поля.

Изменение полной поляризации  $P$  в электрическом поле определяется формулой

$$P = P_1 + P_2 = \frac{\nu^2 - 1}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} + \frac{CE_0 e^{i\omega t}}{\omega_c^2 - \omega^2 + i2\alpha\omega}. \quad (4-172)$$

Выражение для комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  получим, используя известные соотношения

$$(\epsilon^* - 1)E = 4\pi P, \quad \epsilon^* = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

и уравнение (4-172)

$$\epsilon^* = \nu^2 + \frac{C_{\text{н}}}{\omega_c^2 - \omega^2 + i \cdot 2\alpha\omega} = \nu^2 + \frac{(\omega_c^2 - \omega^2) C_{\text{н}}}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\alpha\omega)^2} - i \frac{\omega \cdot 2\alpha C_{\text{н}}}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\alpha\omega)^2},$$

где  $C_{\text{н}} = 4\pi C$ , причем  $C$  — постоянная.

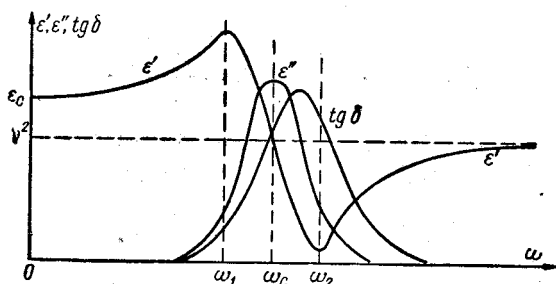


Рис. 4-36. Зависимости составляющих  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  и  $\text{tg } \delta$  от частоты  $\omega$

Рассмотрим зависимость действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  от частоты электрического поля  $\omega$ :

$$\epsilon' = \nu^2 + \frac{(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\alpha\omega)^2} C_{\text{н}}, \quad (4-173)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega \cdot 2\alpha C_{\text{н}}}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\alpha\omega)^2}. \quad (4-174)$$

При резонансе, когда частота электрического поля  $\omega$  равна частоте колебаний осцилляторов  $\omega_c$ , величина  $\epsilon''$  проходит через максимум

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{C_{\text{н}}}{2\alpha\omega_c} \quad \text{и} \quad \epsilon' = \nu^2. \quad (4-175)$$

Зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и угла сдвига  $\phi$  от частоты  $\omega$  показаны на рис. 4-36 и 4-37. При очень низких частотах  $\omega \rightarrow 0$  действи-

тельная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  равняется статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$ , т. е.

$$\epsilon' = \epsilon_c = \nu^2 + \frac{C_n}{\omega_c^2}.$$

Следовательно, измерив  $\omega_c$ ,  $\epsilon_c$  и  $\nu^2$ , можно определить величину постоянной  $C_n$ .

При повышении частоты от нуля  $\epsilon'$  вначале возрастает и при  $\omega_1 < \omega_c$  проходит через максимум, затем убывает и при  $\omega_2 > \omega_c$  проходит через минимум, после чего опять возрастает и при очень высоких частотах достигает значения, равного  $\nu^2$ . Увеличение  $\epsilon'$  с ростом частоты при резонансном характере поляризации наблюдается в широком диапазоне частот и называется нормальной дисперсией. Убывание  $\epsilon'$  с увеличением частоты происходит только в узкой области частот вблизи резонанса и называется аномальной дисперсией.

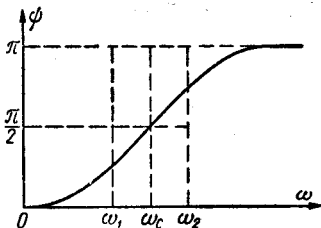


Рис. 4-37. Угол запаздывания  $\psi$  резонансной поляризации относительно электрического поля в зависимости от частоты

Поскольку аномальная дисперсия наблюдается при частотах, близких к резонансной ( $\omega \approx \omega_c$ ), то, вводя отклонение частоты  $\omega$  от резонансной частоты  $\omega_c$

$$\Delta\omega = \omega_c - \omega$$

и приближенно полагая, что

$$\omega + \omega_c \approx 2\omega_c,$$

выражения для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в области резонансной дисперсии представляют в приближенном виде

$$\epsilon' = \nu^2 + \frac{\omega_c \Delta\omega C_n}{2\omega_c^2 (\Delta\omega)^2 + 2\alpha^2 \omega_c^2}, \tag{4-176}$$

$$\epsilon'' = \frac{\alpha C_n}{2\omega_c (\Delta\omega)^2 + 2\alpha^2 \omega_c}. \tag{4-177}$$

Дифференцируя  $\epsilon'$  по  $\Delta\omega$  и приравнявая производную нулю, получаем, что  $\epsilon'$  проходит через максимум при отклонении  $\Delta\omega_1 = \omega_c - \omega_1 = \alpha$  и частоте

$$\omega_1 = \omega_c - \alpha.$$

Минимум  $\epsilon'$  имеет место при отклонении  $\Delta\omega_2 = \omega_c - \omega_2 = -\alpha$  и более высокой частоте

$$\omega_2 = \omega_c + \alpha.$$

В максимуме при частоте  $\omega_1$  действительная часть диэлектрической проницаемости равна

$$\epsilon'_{\text{макс}} = \nu^2 + \frac{C_{\text{и}}}{4\alpha\omega_c} \quad (4-178)$$

и в минимуме при частоте  $\omega_2$

$$\epsilon'_{\text{мин}} = \nu^2 - \frac{C_{\text{и}}}{4\alpha\omega_c}. \quad (4-179)$$

Значения  $\epsilon'_{\text{макс}}$  и  $\epsilon'_{\text{мин}}$  можно также получить, подставляя  $\Delta\omega = \mp \alpha$  в формулу (4-176).

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости достигает максимальной величины при  $\omega = \omega_c$  и  $\Delta\omega = 0$

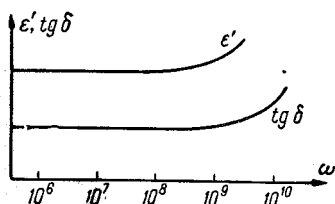


Рис. 4-38. Зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  от частоты для поликристаллических диэлектриков с резонансным механизмом поляризации

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{C_{\text{и}}}{2\alpha\omega_c}; \quad (4-180)$$

это можно показать, если взять производную от  $\epsilon''$  по  $\Delta\omega$  и приравнять ее нулю и затем подставить  $\Delta\omega = 0$  в уравнение (4-177). В точках, где  $\Delta\omega = \pm \alpha$ ,  $\epsilon''$  уменьшается в два раза по сравнению с  $\epsilon''_{\text{макс}}$ . При изменении частоты  $\epsilon''$  симметрично спадает в обе стороны от максимума.

При низких частотах ионная поляризация изменяется в фазе с электрическим полем. При частоте  $\omega_1$  ионная поляризация отстает от поля на угол  $\pi/4$ , при резонансной частоте  $\omega_c$  — на угол  $\pi/2$ , при частоте  $\omega_2$  — на угол  $3\pi/4$  и на очень высоких частотах  $\omega \gg \omega_c$  — на угол  $\pi$ . Зависимость угла фазового сдвига  $\psi$ , на который поляризация отстает от поля, показана на рис. 4-37.

В связи с отставанием ионной резонансной поляризации от электрического поля по фазе конденсатор, в котором происходит резонансная поляризация на частотах, меньших  $\omega_c$ , ведет себя как конденсатор с емкостной проводимостью и потерями, на резонансной частоте (если пренебречь электронной поляризацией) как активное сопротивление и на более высоких частотах как индуктивность с потерями. Если же электронная поляризация относительно велика (случай, представленный на рис. 4-36), то  $\epsilon'$  на всех частотах больше нуля и конденсатор ведет себя как

конденсатор с емкостной проводимостью и потерями во всем интервале частот.

При резонансных потерях в частотном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдается максимум, который лежит в области резонанса на частоте, несколько превышающей  $\omega_c$ .

Резонансные частоты  $\omega_c$  лежат в области  $10^{12}$ — $10^{13}$  гц, т. е. в области инфракрасного спектра. У некоторых поликристаллических диэлектриков на высоких частотах  $10^8$ — $10^{10}$  гц заметно увеличение  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  с повышением частоты, вызываемое резонансным механизмом поляризации. Зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты для этого случая представлены на рис. 4-38.

---



## ГЛАВА ПЯТАЯ

### СГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ И ЭЛЕКТРЕТЫ

#### 5-1. СГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И ПРИРОДА СГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

В настоящее время в радиотехнике широко применяются сегнетоэлектрики (известные также под названием ферроэлектриков), у которых связь между поляризацией и напряженностью поля носит нелинейный характер. Сегнетоэлектриками называют вещества, у которых поляризация возникает в отсутствие электрического поля. В этом случае говорят, что поляризация возникает самопроизвольно, или спонтанно, и называют ее самопроизвольной или спонтанной поляризацией. Свое название сегнетоэлектрики получили по названию минерала сегнетовой соли  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (двойной натриево-калиевой соли винной кислоты), у которой впервые были обнаружены особые свойства. Свойства сегнетовой соли были подробно исследованы советскими учеными И. В. Курчатовым и П. П. Кобеко.

Позднее Бушем и Шеррером были установлены сегнетоэлектрические свойства дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и дигидроарсената калия  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .

Наиболее распространенным сегнетоэлектриком является метатитанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , сегнетоэлектрические свойства которого открыли в 1944 г. Б. М. Вул и И. М. Гольдман.

Теория сегнетоэлектриков была разработана в Советском Союзе В. Л. Гинзбургом, Г. И. Сканами, Г. А. Смоленским и другими. Обстоятельные теоретические и экспериментальные исследования были выполнены также за рубежом.

Рассмотрим явление сегнетоэлектричества на примере титаната бария  $\text{BaTiO}_3$ , структура которого показана на рис. 5-1.

При температуре выше  $120^\circ\text{C}$   $\text{BaTiO}_3$  имеет решетку кубической структуры, подобную решетке минерала перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (см. рис. 3-22).

В отличие от  $\text{CaTiO}_3$  в решетке  $\text{BaTiO}_3$  металлические ионы Ва (ионный радиус Ва  $1,43 \text{ \AA}$ , а Са  $1,06 \text{ \AA}$ ) более крупных размеров, чем ионы Са. Это различие в размерах приводит к важным физическим следствиям. Как видно из рис. 5-1, а, в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  ионы бария образуют простую кубическую подрешетку.

В плоскости граней этой подрешетки между ионами  $\text{Ba}^{2+}$  размещаются ионы  $\text{O}^{2-}$ . В центре куба между шестью ионами кислорода, т. е. в октаэдрическом окружении, находится ион  $\text{Ti}^{4+}$ , имеющий малые размеры (ионный радиус  $\text{Ti}^{4+}$  0,64 Å). Размеры элементарной ячейки решетки  $\text{BaTiO}_3$  определяются размерами ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . Между ионами  $\text{O}^{2-}$  оказывается большое пространство, в котором легко помещается небольшой ион  $\text{Ti}^{4+}$ . Благодаря своим малым размерам ион  $\text{Ti}^{4+}$  может легко смещаться

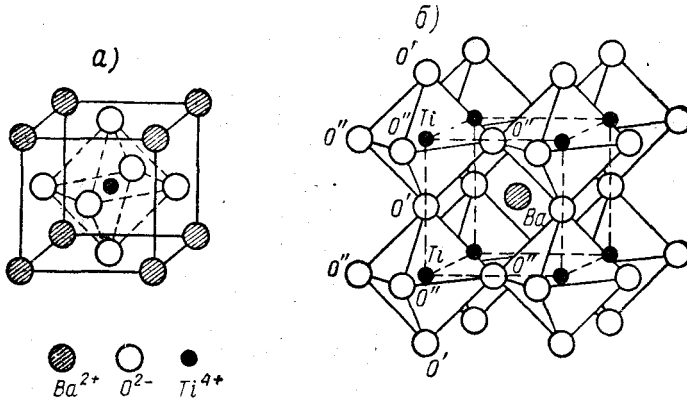


Рис. 5-1. Кристаллическая решетка кубической модификации метатитаната бария  $\text{BaTiO}_3$ .

от одного иона кислорода к другому. Представление о неплотности упаковки ионов в решетке  $\text{BaTiO}_3$  можно получить, сопоставив элементарные ячейки  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Размеры ребра элементарной ячейки  $\text{BaTiO}_3$  равны 4,01 Å, а  $\text{CaTiO}_3$  3,8 Å. Если в приближении считать, что ионы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  соприкасаются в решетке  $\text{CaTiO}_3$ , то между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в решетке  $\text{BaTiO}_3$  оказывается зазор, равный  $\frac{4,01 - 3,8}{2} = 0,10 \text{ Å}$ . Поэтому в решетке  $\text{BaTiO}_3$  ион  $\text{Ti}^{4+}$  может свободно смещаться в октаэдрической пустоте, образованной шестью соседними ионами  $\text{O}^{2-}$ .

С более строгой точки зрения, подобное размещение иона  $\text{Ti}^{4+}$  соответствует малому коэффициенту упругой связи, который нелинейно зависит от смещения. Когда ион  $\text{Ti}^{4+}$  смещается от центра куба к одному из ионов  $\text{O}^{2-}$ , упругая сила растет не пропорционально смещению, как требует закон Гука, а более резко.

Колебания ионов под действием упругой силы, которая увеличивается непропорционально смещению, т. е. когда коэффициент упругой связи зависит от смещения, называются ангармоническими колебаниями. Следовательно, коэффициент упругой связи зависит от смещения, и ион  $Ti^{4+}$  совершает ангармонические колебания. Потенциальная энергия  $\omega$  ангармонически колеблющегося иона  $Ti^{4+}$  может быть представлена в виде

$$\omega = \frac{k}{2} x^2 + \frac{k_a}{4} x^4, \quad (5-1)$$

где  $x$  — смещение иона  $Ti^{4+}$  относительно центра куба;  $k$  и  $k_a$  — постоянные. В формуле (5-1) первый член определяет потенциальную энергию гармонически колеблющегося иона; второй дает поправку к потенциальной энергии на ангармоничность колебаний.

В решетке перовскита  $CaTiO_3$ , в которой ионы расположены более плотно, чем в решетке  $BaTiO_3$  (вследствие того, что ион  $Ca^{2+}$  меньше, чем ион  $Ba^{2+}$ ), ангармоничность колебаний ионов  $Ti^{4+}$  выражена более слабо, чем в решетке  $BaTiO_3$ . Как известно,  $CaTiO_3$  не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Таким образом, степень ангармоничности колебаний ионов может играть важную роль в явлениях сегнетоэлектричества, что было показано В. Л. Гинзбургом, Г. А. Смоленским, Девонширом и В. Х. Козловским.

Однако есть много неплотных упакованных структур, например типа  $AgBr$ , в которых ионы совершают ангармонические колебания, но все же не обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Следовательно, одного явления ангармоничности недостаточно для возникновения явления сегнетоэлектричества.

При предварительном обсуждении можно отметить три фактора, влияющих на возникновение сегнетоэлектричества.

1. Ангармоничность колебаний ионов в решетке сегнетоэлектрика, на которую влияет характер химических связей. Увеличению ангармоничности способствуют ковалентные связи. Поэтому учет ковалентных связей может быть важен в явлениях сегнетоэлектричества.

2. Большая величина внутреннего электрического поля, поляризующего ионы, даже в отсутствие внешнего электрического поля. Определение этой величины связано с вычислением структурных коэффициентов.

3. Относительно большая величина электронной и ионной поляризуемости некоторых ионов, которая совместно с большим значением ионной поляризуемости других ионов может привести к большим значениям электронной и ионной поляризации и возникновению сегнетоэлектричества.

Такие факторы, как ангармоничность колебаний ионов, величина ионной поляризуемости и структурные коэффициенты внутреннего поля, зависят от типа кристаллической решетки и от температуры. Поэтому сегнетоэлектричество может возникать в кристаллах одной структуры и отсутствовать в кристаллах того же самого химического состава, но другой структуры. Сегнетоэлектричество может появляться или исчезать при фазовых переходах, т. е. при переходе кристалла одной кристаллической модификации в другую.

Ниже рассмотрим влияние упомянутых факторов на явление сегнетоэлектричества.

## 5-2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В сегнетоэлектриках в отсутствие электрического поля возникает спонтанная поляризация  $P_s$ , величина которой зависит от температуры. В точке Кюри при температуре  $T_c$  спонтанная поляризация обращается в нуль. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для сегнетоэлектрика с одной точкой Кюри представлена на рис. 5-2. У сегнетоэлектриков с несколькими точками Кюри может наблюдаться более сложная зависимость  $P_s$  от температуры.

Другой характерной особенностью сегнетоэлектриков является большая величина диэлектрической проницаемости в слабых электрических полях, которая имеет максимальное значение в точке Кюри. Величина диэлектрической проницаемости зависит как от температуры, так и от направления и напряженности электрического поля. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика от температуры показана на рис. 5-3.

При температурах ниже точки Кюри у сегнетоэлектриков наблюдается диэлектрический гистерезис, подобно тому как наблюдается петля гистерезиса для ферромагнетиков. Петля гистерезиса для монокристаллического однодоменного и поликристаллического образцов показана на рис. 5-4. Доменом называется область сегнетоэлектрика, в которой величина и направление вектора спонтанной поляризации одинаковы. Образцы малых размеров могут быть однодоменными. Образцы крупных размеров могут состоять из нескольких или многих доменов. В соседних доменах вектор поляризации имеет различные

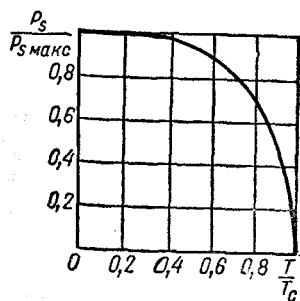


Рис. 5-2. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для сегнетоэлектрика с одной точкой Кюри

направления. Образование многих доменов в кристалле выгодно с энергетической точки зрения, так как уменьшается энергия электрического поля. У монокристаллического однодоменного образца в отсутствие электрического поля возникает спонтанная поляризация  $P_s$ , вектор которой постоянен по величине и направлению во всем образце.

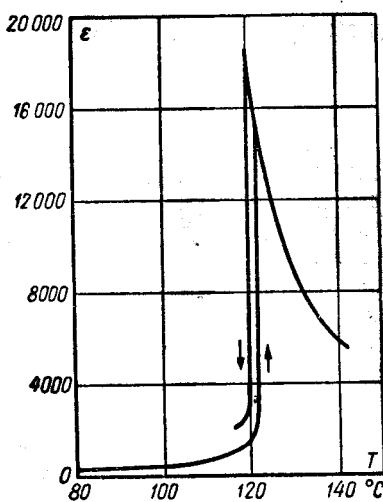


Рис. 5-3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости метатитаната бария вблизи точки Кюри

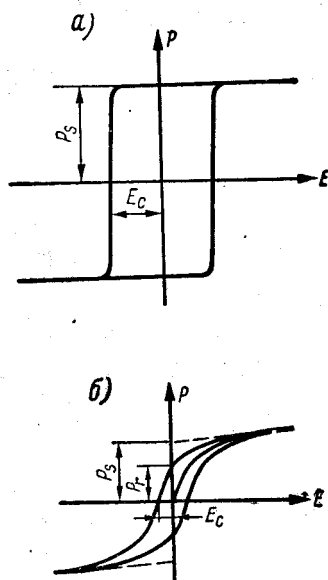


Рис. 5-4. Петли гистерезиса метатитаната бария: а — монокристаллический однодоменный образец; б — поликристаллический образец

Если приложить внешнее поле, равное  $E_c$  и направленное противоположно вектору спонтанной поляризации, то вектор спонтанной поляризации скачком изменит свое направление на обратное. Поле  $E_c$  называется коэрцитивным полем. При дальнейшем увеличении внешнего поля, приложенного к диэлектрику, поляризация изменяется слабо. При уменьшении напряженности электрического поля до нуля поляризация почти не изменяется. Затем при изменении знака напряженности поля и возрастании поля до величины  $E_c$  спонтанная поляризация изменяется, но при поле, равном  $E_c$ , скачком изменяет свое направление.

При помещении поликристаллического сегнетоэлектрика во внешнее электрическое поле поляризация образца нелинейно

возрастает, пока не достигнет величины  $P_s$ , после чего она изменяется крайне медленно. При уменьшении напряженности внешнего поля до нуля поляризация падает до величины  $P_r$ , которая называется остаточной поляризацией. Если приложить поле, равное  $E_c$ , в противоположном направлении, поляризация обращается в нуль. Поле  $E_c$  является коэрцитивным полем для поликристаллического образца. Выше точки Кюри исчезает спонтанная поляризация и связанная с ней петля гистерезиса.

При поле, близком к нулю, диэлектрическая проницаемость имеет относительно небольшое значение и определяется наклоном кривой зависимости вектора электрического смещения  $D$  от напряженности электрического поля  $E$ ; эта зависимость имеет примерно такой же вид, что и представленная на рис. 5-4 зависимость  $P$  от  $E$ . Как известно,

$$\epsilon = \frac{D}{E} = \operatorname{tg} \alpha_i,$$

где  $i = 0, 1$  и т. д. Проведем из начала координат под разными углами прямые через кривую зависимости  $D(E)$ . На рис. 5-5 показаны только три из этих прямых, идущие под углами  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_{\text{макс}}$ , где  $\alpha_0$  — угол наклона касательной в точке с напряженностью поля  $E = 0$ ;  $\alpha_1$  — промежуточный угол наклона;  $\alpha_{\text{макс}}$  — предельное максимальное значение угла наклона, при котором прямая касается кривой  $D(E)$ . При малых  $E$  начальная проницаемость  $\epsilon_n$  определяется тангенсом угла наклона касательной, проведенной к кривой  $D(E)$ , при  $E = 0$ ,

$$\epsilon_n = \left. \frac{D}{E} \right|_{E \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha_0.$$

При наклоне, равном  $\alpha_{\text{макс}}$ , отношение  $D/E$  достигает максимального значения

$$\epsilon_{\text{макс}} = \frac{D_m}{E_m} = \operatorname{tg} \alpha_{\text{макс}}.$$

Промежуточная прямая дает точку пересечения, в которой поле равно  $E_1$ , индукция равна  $D_1$  и диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon_1 = \frac{D_1}{E_1} = \operatorname{tg} \alpha_1.$$

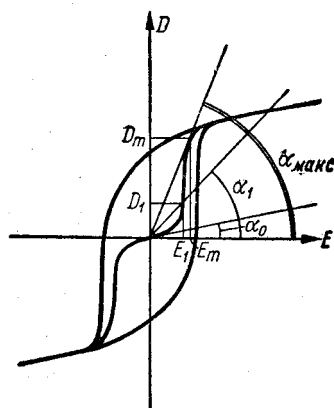


Рис. 5-5. Определение начальной и максимальной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков по кривой первичной зависимости электрического смещения от напряженности электрического поля

Таким образом, проведя из начала координат прямые, пересекающие кривую зависимости  $D(E)$ , можно получить зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от напряженности поля  $E$  (рис. 5-6).

Помимо  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  различают еще дифференциальную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_d = \frac{\partial D(E)}{\partial E}$ , которая определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой  $D(E)$ .

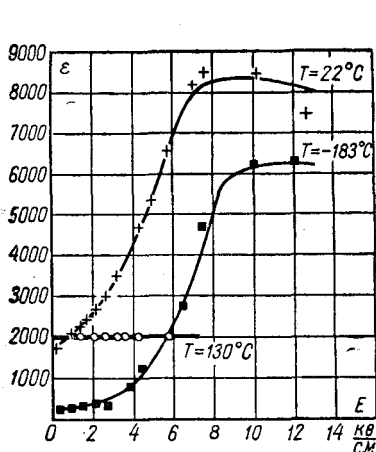


Рис. 5-6. Зависимость диэлектрической проницаемости метатитаната бария от напряженности электрического поля при различных температурах

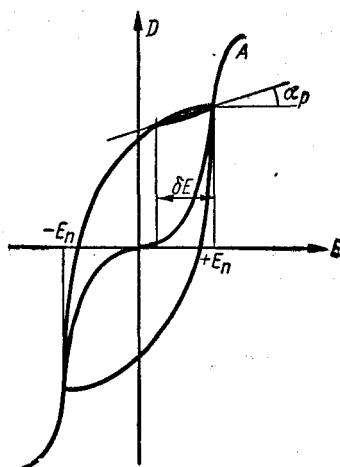


Рис. 5-7. Определение реверсивной диэлектрической проницаемости по малой петле гистерезиса

На переменном напряжении измеряют реверсивную диэлектрическую проницаемость. Для измерения реверсивной, т. е. обратной диэлектрической проницаемости, к сегнетоэлектрику прикладывают относительно большое постоянное напряжение и малое переменное, на котором определяется емкость конденсатора с сегнетоэлектриком. При увеличении напряженности поля электрическое смещение растет (кривая  $A$  на рис. 5-7). Предположим, что напряженность поля изменится лишь в пределах от  $-E_n$  до  $+E_n$ , тогда зависимость  $D(E)$  будет представляться большой петлей гистерезиса на рис. 5-7. Если после того, как напряженность имела значение  $+E_n$ , ее незначительно уменьшить на величину  $\delta E$ , а затем увеличить вновь до  $+E_n$ , то в процессе этого изменения зависимость  $D$  от  $E$  изобразится малой петлей гистерезиса. Проведем прямую через крайние точки этой петли, лежащие при  $E_n$  и  $E_n - \delta E$ . Угол наклона этой прямой  $\alpha_p$  даст

величину реверсивной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_p = \text{tg } \alpha_p$ . При измерениях  $\epsilon_p$  величина  $E_{\text{п}}$  представляет собой напряженность постоянного смещающего поля, а  $\delta E$  — удвоенную амплитуду переменного сигнала, на котором производится измерение емкости конденсатора с сегнетоэлектриком. Сегнетоэлектрики часто используются, когда к ним прикладывается большое постоянное и малое переменное напряжения. Реверсивная диэлектрическая проницаемость характеризует емкость конденсатора, применяемого в таком режиме.

Рассмотрим свойства одного из наиболее важных сегнетоэлектриков метатитаната бария  $\text{BaTiO}_3$ .

При температуре выше  $120^\circ \text{C}$  интенсивное тепловое движение не дает возникнуть спонтанной поляризации. При такой высокой температуре  $\text{BaTiO}_3$  имеет кубическую решетку с параметрами элементарной ячейки  $4,01 \text{ \AA}$ . При уменьшении температуры до  $120^\circ \text{C}$  в точке Кюри образуется спонтанная поляризация, причем ионы титана приближаются к одному из окружающих ионов кислорода, в связи с чем решетка деформируется, вытягиваясь вдоль одной из осей, по которой сместился ион титана.

В точке Кюри при температуре  $120^\circ \text{C}$  происходит фазовый переход решетки из кубической в тетрагональную. Тетрагональная ячейка очень слабо отличается от кубической ячейки. Отношение осей  $\frac{c}{a} = 1,01$ . Вдоль оси  $c$  смещается ион титана, и в этом же направлении направлен вектор спонтанной поляризации.

При дальнейшем охлаждении до температуры, равной  $0^\circ \text{C}$ , наблюдается второй фазовый переход из тетрагональной структуры в орторомбическую. Это связано с тем, что ниже  $0^\circ \text{C}$  ионы титана смещаются одновременно к двум ионам кислорода вдоль диагонали грани элементарной ячейки, которая в этом направлении удлиняется. При  $0^\circ \text{C}$  вектор поляризации, сохраняя свою величину, меняет направление. Ниже  $0^\circ \text{C}$  вектор поляризации направлен вдоль диагонали элементарной ячейки, по которой сместились ионы титана.

При  $-70^\circ \text{C}$  происходит следующий и последний фазовый переход и решетка имеет более низкую симметрию, моноклинную или триклинную. Этот переход обусловлен тем, что ион титана смещается одновременно к трем ионам кислорода вдоль объемной диагонали элементарной ячейки, причем вектор спонтанной поляризации опять меняет свое направление и ориентируется вдоль объемной диагонали, по которой сместились ионы титана.

При всех упомянутых фазовых переходах искажение элементарной ячейки очень невелико и решетка очень мало отличается



от кубической. Изменение формы элементарной ячейки представлено на рис. 5-8.

Ось  $c$ , вдоль которой направлен вектор спонтанной поляризации в тетрагональной решетке  $\text{BaTiO}_3$ , называется сегнетоэлектрической. Ось, перпендикулярная сегнетоэлектрической оси, обозначается  $a$ . Диэлектрическая проницаемость титаната бария в направлении оси  $a$  больше, чем в направлении оси  $c$  в связи с тем, что вдоль оси  $a$  более легко смещаются ионы титана.

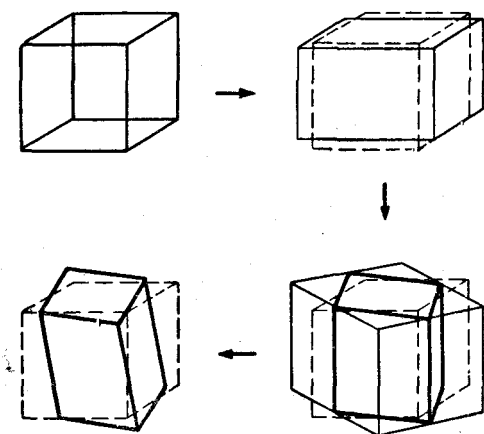


Рис. 5-8. Искажение элементарной ячейки титаната бария при фазовых переходах из кубической в тетрагональную, орторомбическую и моноклинную модификации

Температурные зависимости проекции на ось  $c$  вектора спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  вдоль оси  $a$  и  $\epsilon_c$  вдоль оси  $c$  показаны на рис. 5-9 и 5-10. Значение диэлектрической проницаемости изменяется при фазовых переходах. Изменение проекции вектора спонтанной поляризации (рис. 5-9) связано с изменением направления вектора поляризации. Поскольку величина вектора сохраняется и вектор только меняет свое направление, то при температурах  $0^\circ\text{C}$  и  $-70^\circ\text{C}$  величина проекции

вектора соответственно в  $\sqrt{2}$  и  $\sqrt{3}$  раз меньше проекции при температурах выше  $0^\circ\text{C}$ .

При температурах выше точки Кюри спонтанная поляризация не образуется. В этом случае величина внутреннего поля очень сильно зависит от внешнего приложенного напряжения. Небольшое внешнее напряжение вызывает значительное смещение ионов титана и большую электронную и ионную поляризацию. Поэтому при температурах выше точки Кюри, но вблизи от нее, диэлектрическая проницаемость имеет высокое значение. Максимальной величины она достигает в точке Кюри; с повышением температуры тепловое движение все больше препятствует направленному смещению ионов титана, в связи с чем диэлектрическая проницаемость уменьшается (см. рис. 5-3).

Большая по размеру монокристаллы, а также поликристаллы разбиваются на домены; при этом электрическое поле вне кристалла уменьшается, в связи с чем энергия разбитого на домены

монокристалла меньше, чем энергия однодоменного монокристалла. Направления вектора поляризации в соседних доменах тетрагонального титаната бария могут быть противоположными или взаимно перпендикулярными. Распределение направлений спонтанной поляризации в монодоменном кристалле показано

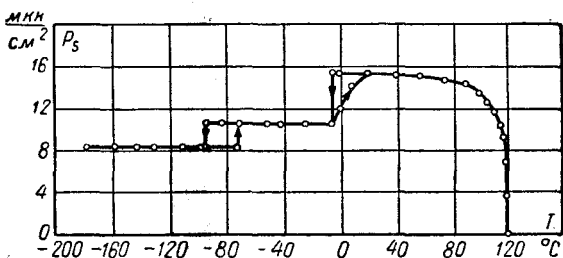


Рис. 5-9. Зависимость проекции вектора спонтанной поляризации на направление сегнетоэлектрической оси от температуры для  $\text{BaTiO}_3$

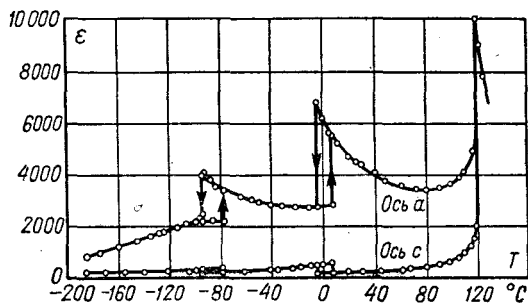


Рис. 5-10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости метатитаната бария, измеренная в направлении сегнетоэлектрической оси  $c$  и в направлении перпендикулярной оси  $a$

на рис. 5-11. Сегнетоэлектрические домены в титанате бария могут наблюдаться оптическим методом и фотографироваться, поскольку кристаллы прозрачны и имеют различные показатели преломления вдоль тетрагональной оси и перпендикулярно к ней. Переходная область между двумя соседними доменами называется стенкой. Толщина стенки между доменами с антипараллельной ориентацией порядка размеров одной ячейки, т. е. порядка ангстрема, а между доменами, в которых векторы спонтанной поляризации перпендикулярны друг другу, — порядка тысячи ангстрем. Такая большая толщина стенки связана

с различными размерами ячейки вдоль оси  $c$  и перпендикулярно к ней, так что между соседними доменами возникают механические напряжения.

Если электрическое поле было приложено вдоль оси  $c$ , то при изменении направления электрического поля появляются новые домены с противоположным направлением поляризации. Толщина стенки возникающих доменов очень мала, порядка  $10^{-4}$  см.

Для титаната бария характерна зависимость диэлектрической проницаемости от частоты внешнего электрического поля, приведенная на рис. 5-12.

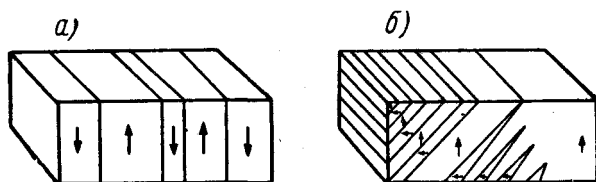


Рис. 5-11. Направления векторов спонтанной поляризации  $\vec{P}_s$  в многодоменном кристалле метатитаната бария: *а* — направления  $\vec{P}_s$  в соседних доменах противоположны; *б* — направления  $\vec{P}_s$  в соседних доменах взаимно перпендикулярны

Верхняя точка Кюри в  $\text{BaTiO}_3$  зависит от напряженности электрического поля. Температура верхней точки Кюри повышается при увеличении напряженности электрического поля. Поэтому при относительно высоких температурах кристалл в слабых полях может находиться в несегнетоэлектрическом состоянии, а в сильных полях при этой же температуре в сегнетоэлектрическом состоянии.

Выберем такую температуру  $T^*$ , которая несколько больше температуры точки Кюри в слабом поле:  $T^* > T_c$ . Если теперь повышать напряженность поля, то температура точки Кюри будет возрастать и станет больше, чем  $T^*$ , а именно  $T^* < T_c$ .

При низких температурах наблюдается обычная петля гистерезиса. При температуре  $T^*$  может наблюдаться двойная петля гистерезиса, появление которой объясняется следующим образом. В слабом поле кристалл не является сегнетоэлектриком ( $T^* > T_c$ ) и поляризация линейно возрастает с напряженностью электрического поля, затем при достаточно большой напряженности электрического поля температура Кюри, повышаясь, ста-

новится равной  $T^*$ . Возникает спонтанная поляризация и связанный с ней гистерезис. При больших напряженностях поля кристалл является уже сегнетоэлектриком. С уменьшением на-

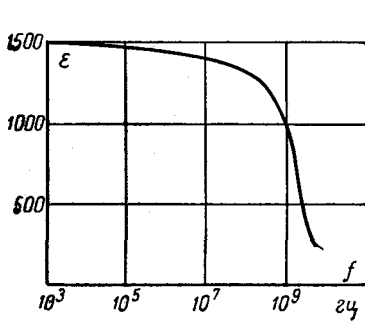


Рис. 5-12. Зависимость диэлектрической проницаемости метатитаната бария от частоты

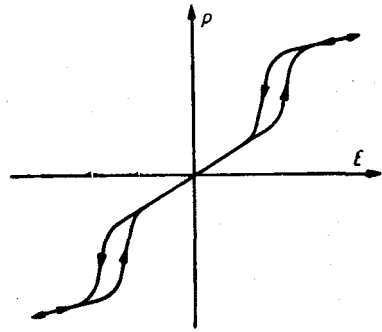


Рис. 5-13. Зависимость поляризации метатитаната бария от напряженности электрического поля при температуре  $T^*$ , которая несколько выше температуры Кюри в слабых полях

пряженности поля сегнетоэлектрические свойства опять утрачиваются. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля при температуре  $T^*$  показана на рис. 5-13.

Сегнетова соль имеет две точки Кюри: низкотемпературную, лежащую при температуре  $-18^\circ\text{C}$  и высокотемпературную, при температуре  $23^\circ\text{C}$ ; в этом интервале наблюдается спонтанная поляризация. Между точками Кюри сегнетова соль имеет моноклинную структуру (рис. 5-14). За указанными пределами при высокой и низкой температурах структура сегнетовой соли является ромбической и спонтанная поляризация отсутствует.

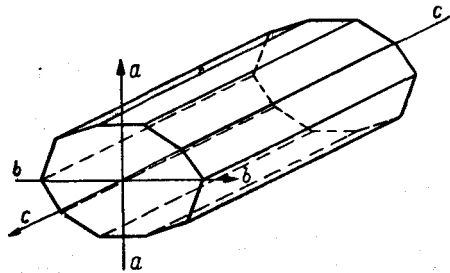


Рис. 5-14. Расположение осей в кристалле сегнетовой соли

Сегнетоэлектрические свойства обнаруживаются только вдоль оси  $a$  (рис. 5-14) при температурах от  $-18$  до  $+23^\circ\text{C}$ ; эта ось называется сегнетоэлектрической осью. В направлении сегнетоэлектрической оси обнаруживается гистерезис. В направлении осей  $b$  и  $c$  сегнетоэлектрические свойства не проявляются и

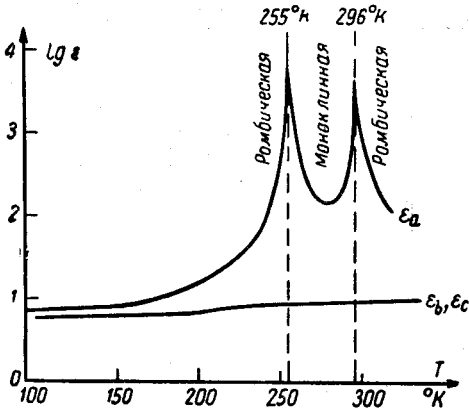


Рис. 5-15. Зависимости диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_a$  вдоль сегнетоэлектрической оси и  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_c$  вдоль осей  $b$  и  $c$  от температуры для сегнетовой соли

Рис. 5-16. Зависимость спонтанной поляризации от температуры в изоморфных кристаллах

1 — в сегнетовой соли  $\text{NaKC}_2\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{X} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — в кристалле  $\text{NaKC}_2\text{H}_3\text{D}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

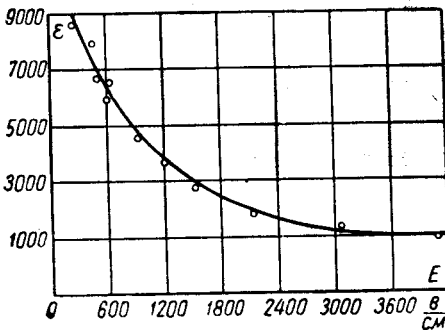
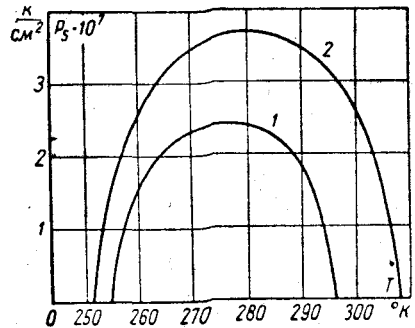


Рис. 5-17. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля для сегнетовой соли

диэлектрические проницаемости составляют всего несколько единиц, как и у других кристаллов. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  вдоль оси  $a$  и диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_c$  вдоль осей  $b$  и  $c$  от температуры показаны на рис. 5-15. На величину диэлектрической проницаемости сегнетовой соли влияют примеси. По мере очистки кристалла диэлектрическая проницаемость несколько снижается. Деформируя решетку сегнетовой соли, примеси, по-видимому, способствуют спонтанной поляризации.

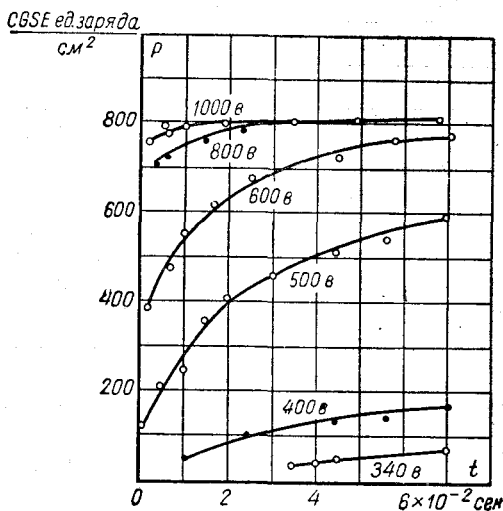


Рис. 5-18. Зависимость поляризации сегнетовой соли от времени при разных напряженностях электрического поля

Сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли связаны со смещением иона водорода. Это можно проследить, сопоставив свойства изоморфных кристаллов  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ , второй из которых отличается от сегнетовой соли тем, что протоны замещены дейтронами. На рис. 5-16 показана зависимость спонтанной поляризации от температуры для сегнетовой соли и соли, в которой протоны замещены дейтронами. Как видно, замена водорода дейтерием приводит к увеличению спонтанной поляризации и к расширению сегнетоэлектрической области: к смещению низкотемпературной точки Кюри в сторону низких температур, а высокотемпературной точки Кюри в сторону высоких температур. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетовой соли  $\epsilon_a$  от напряженности электрического поля показана на рис. 5-17.

В сегнетовой соли, как и в других сегнетоэлектриках, наблюдается эффект Баркгаузена. Этот эффект связан с возникновением доменов и со скачкообразными изменениями поляризации в сегнетоэлектрике. Если к сегнетоэлектрическому конденсатору

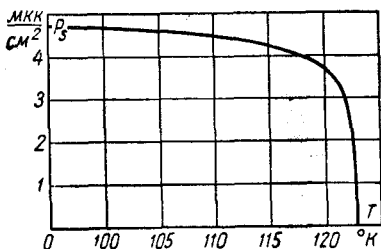


Рис. 5-19. Зависимость спонтанной поляризации дигидрофосфата калия  $\text{KН}_2\text{P}_\text{O}_4$  от температуры

приложить напряжение и последовательно к нему приключить микрофон, будет слышен характерный прерывистый шум, связанный с переориентацией вектора поляризации. В появлении слышимых шумов и состоит эффект Баркгаузена.

Скорость установления поляризации сегнетовой соли за пределами точки Кюри составляет миллионные доли секунды, а в сегнетоэлектрической области значительно

больше. Скорость установления поляризации в сегнетоэлектрической области уменьшается с увеличением напряженности электрического поля, как это видно из рис. 5-18.

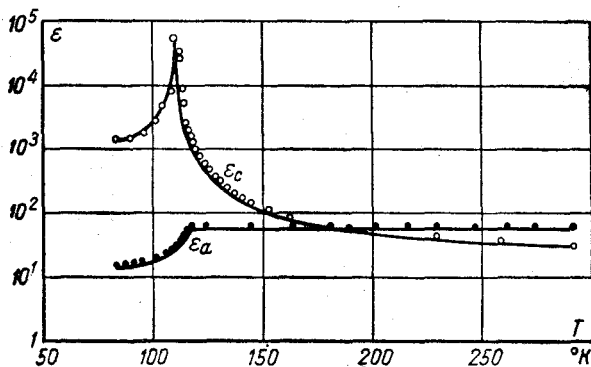


Рис. 5-20. Зависимости диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_a$  от температуры для  $\text{KН}_2\text{P}_\text{O}_4$

Со смещением иона водорода связаны также сегнетоэлектрические свойства дигидрофосфата калия  $\text{KН}_2\text{P}_\text{O}_4$ . Этот сегнетоэлектрик имеет только одну точку Кюри при  $T_c = 123^\circ \text{K}$ . Выше точки Кюри он имеет тетрагональную структуру, а ниже орторомбическую с тремя взаимно перпендикулярными осями  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Спонтанная поляризация возникает вдоль оси  $c$ , которая

является сегнетоэлектрической осью. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  показана на рис. 5-19. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей вдоль сегнетоэлектрической оси  $\epsilon_c$  и перпендикулярно к ней  $\epsilon_a$  приведены на рис. 5-20. При замене водорода дейтерием температура точки Кюри повышается на  $90^\circ \text{K}$ , смещаясь от  $123$  до  $213^\circ \text{K}$ .

### 5-3. ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТИТАНАТА БАРИЯ

Вычисление внутреннего поля в титанате бария связано с определением структурных коэффициентов. Смысл структурных коэффициентов был рассмотрен выше при выводе формулы (3-177). Как отмечалось, метатитанат бария  $\text{BaTiO}_3$  имеет решетку типа перовскита, показанную на рис. 5-1. Если внешнее поле направлено вдоль одного из ребер куба, например вдоль оси  $z$ , то ионы кислорода, отмеченные  $O'$  и  $O''$ , отличаются друг от друга по своему положению в решетке. Ионы  $O'$  располагаются вдоль прямых, параллельных оси  $z$  и проходящих через ионы титана. Линии, проходящие через ионы  $O''$  в направлении оси  $z$ , не проходят через ионы титана. Внутреннее поле в титанате бария складывается из внешнего поля  $E_0$  и поля, создаваемого поляризованными ионами. При определении структурных коэффициентов вычисляется поле, действующее на ионы Ba, Ti,  $O'$  и  $O''$ . Каждое из этих полей складывается из поля  $E_0$  и полей, вызываемых окружающими ионами Ba, Ti,  $O'$  и  $O''$ . Поля от этих групп ионов рассчитываются отдельно и выражаются через структурные коэффициенты, которые определялись Г. И. Сканиви и Слэттера. Согласно вычислениям Слэттера,

$$\begin{aligned}
 E(\text{Ba}) &= \frac{P(\text{Ba})}{N(\text{Ba}) \alpha(\text{Ba})} = E_0 + q_{11}P(\text{Ba}) + q_{12}P(\text{Ti}) + \\
 &\quad + q_{13}P(O') + q_{14}P(O''), \\
 E(\text{Ti}) &= \frac{P(\text{Ti})}{N(\text{Ti}) \alpha(\text{Ti})} = E_0 + q_{21}P(\text{Ba}) + q_{22}P(\text{Ti}) + \\
 &\quad + q_{23}P(O') + q_{24}P(O''), \\
 E(O') &= \frac{P(O')}{N(O') \alpha(O')} = E_0 + q_{31}P(\text{Ba}) + q_{32}P(\text{Ti}) + \\
 &\quad + q_{33}P(O') + q_{34}P(O''), \\
 E(O'') &= \frac{P(O'')}{N(O'') \alpha(O'')} = E_0 + q_{41}P(\text{Ba}) + q_{42}P(\text{Ti}) + \\
 &\quad + q_{43}P(O') + q_{44}P(O'').
 \end{aligned} \tag{5-2}$$

Здесь  $E(\text{Ba})$ ,  $E(\text{Ti})$ ,  $E(O')$  и  $E(O'')$  — поля, действующие на ионы Ba, Ti,  $O'$  и  $O''$ ;  $P(\text{Ba})$ ,  $P(\text{Ti})$ ,  $P(O')$  и  $P(O'')$  —



поляризации соответствующих ионов;  $\alpha$  (Ba),  $\alpha$  (Ti),  $\alpha$  (O') и  $\alpha$  (O'') — их поляризуемости;  $N$  (Ba),  $N$  (Ti),  $N$  (O') и  $N$  (O'') — концентрации соответствующих ионов; коэффициенты  $q_{ik}$  имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} q_{11} = q_{22} = q_{21} = q_{12} = q_{33} &= \frac{4\pi}{3}, \\ q_{13} = q_{31} &= \frac{4\pi}{3} - 8,668, \\ q_{34} = q_{43} = q_{14} = q_{41} &= \frac{4\pi}{3} + 4,334, \\ q_{23} = q_{32} &= \frac{4\pi}{3} + 30,080, \\ q_{24} = q_{42} &= \frac{4\pi}{3} - 15,040, \\ q_{44} &= \frac{4\pi}{3} - 4,334. \end{aligned} \right\} (5-3)$$

Взаимодействие между ионами  $Ti^{4+}$  и  $O'$  является особенно сильным. Это взаимодействие определяется коэффициентами  $q_{23}$  и  $q_{32}$ ,  $q_{23} = q_{32} = \frac{4\pi}{3} + 30,080$ , которые примерно в 8,2 раза превышают величину  $4\pi/3$ , характеризующую поле Лорентца. Сильное внутреннее поле, действующее на ионы  $Ti^{4+}$  и  $O'$ , соответственно увеличивает их поляризацию.

Спонтанная поляризация возникает тогда, когда система имеет отличное от нуля решение при внешнем поле  $E_0 = 0$ . Это наблюдается, когда детерминант, составленный из коэффициентов при различных  $P$  в формуле (5-2), обращается в нуль. Считая электронные поляризуемости ионов  $Ba^{2+}$ ,  $O^{2-}$  и  $Ti^{4+}$  известными, можно вычислить ионную поляризуемость иона титана  $\alpha_i$  (Ti), при которой детерминант обращается в нуль, предполагая, что ионные поляризуемости для других ионов равны нулю. Принимая следующие значения электронных поляризуемостей

$$\alpha$$
 (Ba) =  $1,95 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,

$$\alpha$$
 (O') =  $\alpha$  (O'') =  $2,4 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,

$$\alpha_s$$
 (Ti) =  $0,19 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,

Слэтер нашел, что  $\alpha_n$  (Ti) =  $0,95 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Полная поляризуемость иона титана  $\alpha$  (Ti) складывается из ионной и электронной поляризуемости и равна

$$\begin{aligned} \alpha$$
 (Ti) =  $\alpha_s$  (Ti) +  $\alpha_n$  (Ti) =  $0,19 \cdot 10^{-24} + 0,95 \cdot 10^{-24} =$   
 $= 1,14 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>.

Сопоставляя значения поляризуемостей ионов титана и кислорода, видим, что поляризуемость ионов кислорода значительно больше, чем иона титана, а на ионы  $Ti^{4+}$  и  $O$  действуют равные по величине поля. Таким образом, поляризация ионов  $O$  будет значительно больше, чем поляризация ионов титана. Отсюда можно заключить, что полная электронная поляризация в титанате бария значительно превышает поляризацию ионного смещения.

Образование спонтанной поляризации в  $BaTiO_3$  обусловлено большими значениями электронной поляризуемости ионов кислорода и поляризуемости ионов титана, а также большим значением внутреннего поля.

Как уже отмечалось, для полного объяснения сегнетоэлектрических свойств необходимо учесть ангармоничность колебаний ионов. Без учета ангармоничности можно получить величины ионных поляризуемостей, при которых возникает спонтанная поляризация, но нельзя вычислить значение спонтанной поляризации и найти условия, ограничивающие ее значение. Спонтанная поляризация принимает определенные значения вследствие нелинейной зависимости коэффициентов упругой связи от смещения ионов титана, иначе говоря вследствие ангармоничности колебаний ионов.

Теорию ангармоничности колеблющихся ионов развили независимо друг от друга В. М. Гинзбург и Девоншир. Потенциальная (упругая) энергия ангармонически колеблющегося иона определяется уравнением

$$W_0 = \frac{k}{2} x^2 + \frac{k_a}{4} x^4, \quad (5-4)$$

где  $x$  — смещение иона относительно центра ячейки;

$k$  — коэффициент упругой связи;

$k_a$  — коэффициент ангармоничности.

Ион находится в потенциальной яме (т. е. положение его в ячейке устойчиво), если  $k_a > 0$ . Коэффициент упругой связи  $k$  может быть как больше, так и меньше нуля. При  $k > 0$  зависимость потенциальной энергии от координаты  $x$  представляется кривой с одним минимумом (сплошная кривая на рис. 5-21, а). В этом случае энергия иона минимальна, когда он находится в начале координат при  $x = 0$ . При  $k < 0$  в центре координат энергия будет максимальна, а минимальные значения энергии располагаются в точках

$$x = \pm \sqrt{-\frac{k}{k_a}} = \pm \sqrt{\frac{|k|}{k_a}}.$$

Экстремум потенциальной энергии можно найти, дифференцируя энергию  $W_0$  по координате и приравнявая производную  $dW_0/dx$

нулю. Из уравнения (5-4) имеем

$$\frac{dW_0}{dx} = kx + k_a x^3 = 0. \quad (5-5)$$

Это уравнение имеет три корня:  $x = 0$ , соответствующий максимуму энергии;  $x = \pm \sqrt{-\frac{k}{k_a}}$ , соответствующие минимуму энергии. При  $k < 0$  есть два минимума потенциальной энергии, лежащие в стороне от центра элементарной ячейки. Ион может находиться в одном из положений равновесия и при тепловом

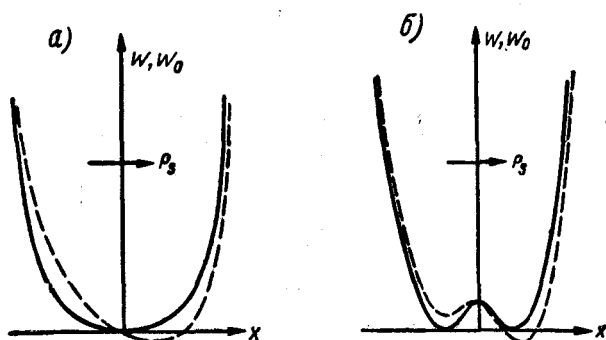


Рис. 5-21. Зависимость потенциальной энергии иона от его смещения вдоль оси  $x$  при коэффициенте упругой связи  $k > 0$  (а) и  $k < 0$  (б)

Сплошные кривые соответствуют  $P_s = 0$ , пунктирные  $P_s > 0$

возбуждении перескакивать из одного положения равновесия в другое. Теория перескакивающих ионов была предложена Мэзоном и Маттиасом. Зависимость потенциальной энергии при  $k < 0$  показана на рис. 5-21, б.

В электрическом поле зависимость потенциальной энергии иона от координаты изменяется, и центр равновесия может сместиться относительно центра элементарной ячейки. В сегнетоэлектриках в отсутствие внешнего электрического поля может возникнуть спонтанная поляризация и зависимость потенциальной энергии от координаты может измениться таким образом, что иону будет энергетически выгодно находиться в стороне от центра элементарной ячейки. Зависимость потенциальной энергии от координаты для сегнетоэлектриков показана пунктирными кривыми на рис. 5-21. Согласно вычислениям Л. Н. Сыркина, ион  $Ti^{4+}$  в  $BaTiO_3$  в отсутствие спонтанной поляризации имеет один минимум потенциальной энергии в центре ячейки. Это соответствует  $k > 0$  (рис. 5-21, а). При возникновении спон-

танной поляризации полная энергия иона  $W$  складывается из упругой энергии  $W_0$  [см. формулу (5-4)] и энергии иона в электрическом поле  $W_E$ :

$$W = W_0 + W_E. \quad (5-6)$$

Внутреннее электрическое поле  $E$ , связанное с возникновением спонтанной поляризации  $P_s$ , равно

$$E = \beta P_s, \quad (5-7)$$

где  $\beta$  — коэффициент внутреннего поля, в ряде случаев называемый коэффициентом Лорентца. Поскольку спонтанная поляризация и поляризация ионов титана пропорциональны друг другу, внутреннее поле можно также выразить через поляризацию ионов титана

$$E = \gamma P, \quad (5-8)$$

где  $P$  — поляризация ионов титана;

$\gamma$  — постоянный коэффициент.

Энергия иона титана во внутреннем поле

$$W_E = -qEx,$$

где  $q$  — заряд иона титана. Подставив значения  $W_0$  и  $W_E$  в формулу (5-6), найдем

$$W = \frac{k}{2} x^2 + \frac{k_a}{4} x^4 - qEx. \quad (5-9)$$

Минимум потенциальной энергии соответствует смещению иона титана на расстояние  $s$  относительно центра элементарной ячейки.

Величину смещения  $s$  можно найти, дифференцируя уравнение (5-9)

$$\frac{dW}{dx} = kx + k_a x^3 - qE$$

и приравнявая производную нулю:

$$ks + k_a s^3 - qE = 0.$$

Подставляя значение внутреннего поля из уравнения (5-8) и учитывая, что поляризация ионов титана

$$P = pN = qsN,$$

где  $p$  — момент, вызванный смещением одного иона титана, а  $N$  — число элементарных ячеек в  $1 \text{ см}^3$ , получаем

$$ks + k_a s^3 - \gamma q^2 N s = 0.$$

Это уравнение имеет три корня:

$$s = \pm \left. \begin{array}{l} s = 0, \\ \sqrt{\frac{\gamma q^2 N - k}{k_a}} \end{array} \right\} \quad (5-10)$$

Первому корню ( $s = 0$ ) соответствует отсутствие спонтанной поляризации, что наблюдается при температурах выше точки Кюри. Два других корня дают значение спонтанной поляризации. Два знака перед корнем определяют два противоположных направления поляризации. Определив из (5-10) величину смещения ионов титана, можем затем вычислить величину спонтанной поляризации.

Для возникновения спонтанной поляризации необходимо, чтобы смещение  $s$  имело вещественное значение, т. е. чтобы под корнем (5-10) стояла положительная величина. Поскольку  $k_a > 0$ , то под корнем стоит положительная величина, если выполняется условие  $\gamma q^2 N > k$ . Умножая обе части этого неравенства на  $s$  и учитывая, что

$$\gamma q^2 N s = \gamma q p N = q \gamma P = q E,$$

получаем следующее неравенство:

$$q E > k s. \quad (5-11)$$

В этом неравенстве  $k s$  представляет собой упругую силу, действующую на смещенные ионы и стремящуюся вернуть их в центр элементарной ячейки;  $q E$  есть сила, с которой внутреннее поле действует на ионы титана. Как видно из (5-11), спонтанная поляризация возникает, если сила, действующая со стороны внутреннего поля на ионы, больше упругой силы, т. е. если внутреннее поле велико и коэффициент упругой связи мал.

Из (5-10) следует, что  $k_a$  не может быть равно нулю, так как при  $k_a = 0$  в случае гармонически колеблющихся ионов смещение  $s$  обращается в бесконечность. Поэтому нет решений, дающих конечные значения смещения и спонтанной поляризации.

Вероятно, возможны кристаллы, у которых  $k < 0$ . В таких кристаллах имеются два минимума на кривой, изображающей зависимость потенциальной энергии иона от величины смещения (см. рис. 5-21, б). В таких кристаллах при достаточно низкой температуре всегда возникнет спонтанная поляризация, так как энергия иона минимальна, когда он находится в смещенном относительно центра состоянии.

#### 5-4. ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

##### Свободная энергия и сегнетоэлектрические переходы

Полезные сведения о поведении сегнетоэлектриков вблизи точки Кюри можно получить, пользуясь термодинамической теорией, которая была создана В. Л. Гинзбургом и Девонширом независимо друг от друга.

Рассмотрим случай, когда спонтанная поляризация возникает вдоль одной из осей кристалла, что свойственно сегнетовой соли, дигидрофосфату калия и тетрагональному метатитанату бария вблизи верхней точки Кюри. Пусть  $F_0$  есть свободная энергия неполяризованного кристалла, тогда свободная энергия поляризованного кристалла  $F$  может быть представлена в виде ряда

$$F - F_0 = \frac{1}{2} c_1 P^2 + \frac{1}{4} c_2 P^4 + \frac{1}{6} c_3 P^6 + \dots, \quad (5-12)$$

где численные коэффициенты введены для удобства математической обработки этой формулы, а коэффициенты  $c_1, c_2, c_3 \dots$  являются функциями температуры. В это выражение не входят члены, содержащие поляризацию в нечетной степени, поскольку энергия кристалла не должна зависеть от направления поляризации. Ниже точки Кюри возникает спонтанная поляризация, равная  $P_s$ . В условиях равновесия свободная энергия минимальна, т. е.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{T=\text{const}} = 0. \quad (5-13)$$

Из уравнений (5-12) и (5-13) ниже точки Кюри получаем условие

$$0 = c_1 P_s + c_2 P_s^3 + c_3 P_s^5 + \dots, \quad (5-14)$$

из которого можно определить величину спонтанной поляризации. Значение  $P_s = 0$  всегда является корнем этого уравнения, который соответствует минимуму свободной энергии, если  $c_1$  положительно. Если  $c_1, c_2, c_3 \dots$  все положительны, то корень  $P_s = 0$  — единственное решение, дающее минимальное значение свободной энергии, и спонтанная поляризация не образуется. Вследствие температурной зависимости коэффициента  $c_1$  при понижении температуры он может стать отрицательным; тогда при  $P_s = 0$  свободная энергия будет иметь не минимум, а максимум, она минимальна при  $P_s \neq 0$ , т. е. при наличии спонтанной поляризации. При постепенном понижении температуры коэффициент  $c_1$ , уменьшаясь, проходит через нуль и делается отрицательным. При этом равновесное состояние из неполяризованного становится поляризованным. В точке перехода при температуре Кюри коэффициент  $c_1$  обращается в нуль.

Представляют интерес два частных случая термодинамических переходов: переходы первого рода и переходы второго рода. Как известно, переходами второго рода называются переходы, при которых удельная теплоемкость изменяется скачком, но не поглощается скрытая теплота перехода из одной фазы в другую. При переходах первого рода поглощается теплота.

### Переходы второго рода

Эти переходы имеют место, если коэффициенты  $c_2$  и  $c_3$  — положительны и  $c_1$  изменяется, уменьшаясь с понижением температуры и меняя знак с положительного на отрицательный, обращаясь в нуль в точке перехода. Пренебрегая в уравнении (5-14) величиной  $c_3$ , для спонтанной поляризации получаем

$$P_s^2 = -\frac{c_1}{c_2}. \quad (5-15)$$

Поскольку  $c_1$  монотонно изменяется с температурой, то  $P_s$  также является непрерывной функцией температуры, как по-

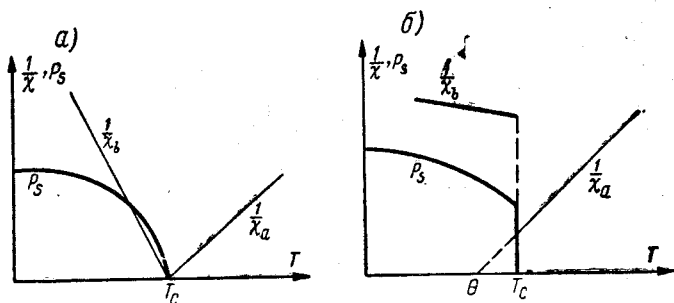


Рис. 5-22. Зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  и электрических восприимчивостей  $\chi$  от температуры: *a* — при переходах второго рода; *б* — при переходах первого рода

казано на рис. 5-22, *a*. В точке перехода  $P_s$  не возрастает скачком и скрытая теплота не поглощается; изменяется только теплоемкость, и, согласно определению переходов, переход является переходом второго рода.

Выразим величину электрической восприимчивости  $\chi$  вблизи точки Кюри через коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  и т. д. По определению электрической восприимчивости

$$P = \chi E. \quad (5-16)$$

Приращение свободной энергии кристалла, находящегося в электрическом поле  $E$ , когда на него не действует внешнее механическое давление, определяется термодинамическим соотношением

$$dF = -SdT + EdP,$$

где  $S$  — энтропия.

Отсюда для электрического поля имеем

$$E = \left. \frac{dF}{dP} \right|_{T=\text{const}}. \quad (5-17)$$

Выше температуры Кюри ( $T > T_c$ ) в слабых внешних полях поляризация мала, и в правой части (5-12) можно отбросить все члены, кроме первого. Подставляя в (5-17) значение  $F$  из формулы (5-12) и отбрасывая второй и последующие члены этой формулы, имеем

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = c_1 P. \quad (5-18)$$

Дифференцируя (5-16), получаем

$$\frac{1}{\chi} = \frac{dE}{dP}. \quad (5-19)$$

Обозначая величину электрической восприимчивости  $\chi$  при температуре выше точки Кюри через  $\chi_a$ , из (5-18) и (5-19) находим

$$\frac{1}{\chi_a} = \frac{dE}{dP} = c_1. \quad (5-20)$$

Таким образом, выше температуры Кюри коэффициент  $c_1$  представляет собой обратное значение электрической восприимчивости.

Экспериментально установлено, что выше температуры Кюри электрическая восприимчивость подчиняется закону Кюри—Вейсса:

$$\chi_a = \frac{C}{T - \theta}, \quad (5-21)$$

где  $C$  называется постоянной Кюри;  $\theta$  — постоянная, имеющая размерность температуры.

Сравнив выражения (5-20) и (5-21), найдем, что

$$c_1 = \frac{T - \theta}{C}. \quad (5-22)$$

Так как в точке перехода при температуре  $T_c$  значение  $c_1 = 0$ , то при  $T = T_c$  (5-22) дает

$$0 = \frac{T_c - \theta}{C}$$

или

$$\theta = T_c. \quad (5-23)$$

Таким образом, в случае перехода второго рода постоянная  $\theta$  равна температуре Кюри.

Подставляя  $T_c$  вместо  $\theta$  в выражение (5-22) и учитывая (5-12), находим

$$c_1 = \frac{T - T_c}{C} = \frac{1}{\chi_a}. \quad (5-24)$$

Обозначим электрическую восприимчивость  $\chi$  при температурах ниже точки Кюри через  $\chi_b$ . Тогда из уравнения (5-12),



пренебрегая третьим членом в правой части, и из уравнений (5-18) и (5-19) имеем

$$E = c_1 P + c_2 P^3$$

и

$$\frac{1}{\chi_b} = \frac{dE}{dP} = c_1 + 3c_2 P^2. \quad (5-25)$$

В слабых внешних электрических полях величина поляризации слабо отличается от спонтанной поляризации:  $P \approx P_s$ , поэтому из уравнений (5-15) и (5-25) находим

$$\frac{1}{\chi_b} = -2c_1. \quad (5-26)$$

Предположив, что в сегнетоэлектрической области температурная зависимость  $c_1$  определяется уравнением (5-24), из выражений (5-24) и (5-26) получим

$$\frac{1}{\chi_b} = \frac{2(T_c - T)}{C}. \quad (5-27)$$

Сравнивая (5-24) и (5-27), видим, что по абсолютной величине электрические восприимчивости при температурах выше точки Кюри в два раза больше, чем при температурах ниже точки Кюри.

Переходы второго рода наблюдаются в сегнетовой соли и дигидрофосфате калия.

### Переходы первого рода

Они происходят в том случае, если  $c_2$  в уравнении (5-12) отрицательно,  $c_3$  положительно, а  $c_1$  с понижением температуры уменьшается и меняет знак с положительного на отрицательный. Знак коэффициента  $c_2$  определяет, будет переход первого или второго рода: при  $c_2$  отрицательном — переход первого рода, при  $c_2$  положительном — переход второго рода. Знак  $c_2$  влияет на зависимость свободной энергии от поляризации, что удобно проследить с помощью рис. 5-23, на котором показана зависимость свободной энергии от поляризации  $P_s$  при переходе второго рода (а) и переходе первого рода (б).

При температурах выше точки Кюри кривая имеет или только один минимум при  $P_s = 0$  (рис. 5-23, а), или три минимума, наиболее глубокий из которых соответствует  $P_s = 0$  (рис. 5-23, б). При температуре, равной точке Кюри, глубина всех трех минимумов в случае переходов первого рода остается одинаковой и свободная энергия кристалла не изменяется при переходе из неполяризованного состояния в поляризованное.

При температурах ниже точки Кюри глубина минимума для поляризованного состояния больше, чем для неполяризованного,

и возникновение спонтанной поляризации энергетически выгодно. При переходах первого рода спонтанная поляризация в точке Кюри образуется скачком, как показано на рис. 5-22, б. Возникновение спонтанной поляризации связано с выделением скрытой теплоты перехода, что наблюдается при переходах первого рода.

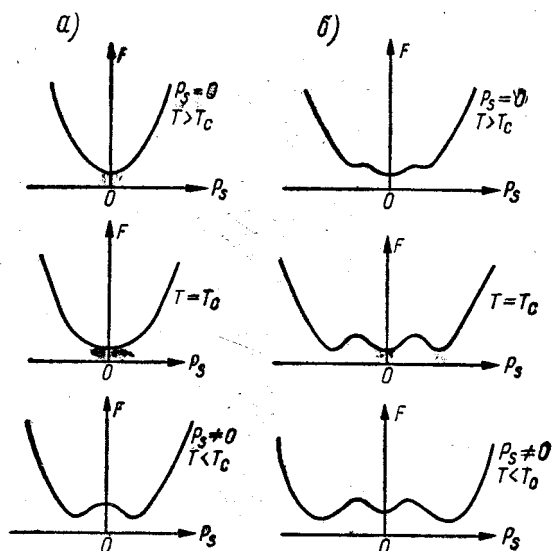


Рис. 5-23. Схематическое изображение кривых свободной энергии для двух случаев фазового перехода в сегнетоэлектриках: а — при переходах второго рода; б — при переходах первого рода

Из условия теплового равновесия (5-13) и уравнения (5-12) в отсутствие внешнего электрического поля при температурах ниже точки Кюри находим соотношение

$$0 = c_1 + c_2 P_s^2 + c_3 P_s^4 + \dots \quad (5-28)$$

Как видно из рис. 5-23, б, в точке Кюри при переходе из поляризованного состояния в неполяризованное свободная энергия не меняется, т. е., исходя из (5-12), можем написать

$$F(T_c) - F_0(T_c) = 0 = \frac{1}{2} c_1 P_s^2(T_c) + \frac{1}{4} c_2 P_s^4(T_c) + \frac{1}{6} c_3 P_s^6(T_c) + \dots \quad (5-29)$$

В точке перехода возникающая спонтанная поляризация, как вытекает из уравнений (5-28) и (5-29), определяется формулами:

$$P_s^2(T_c) = -\frac{3}{4} \left( \frac{c_2}{c_3} \right), \quad (5-30)$$

$$P_s^4(T_c) = 3 \frac{c_1}{c_3}, \quad (5-31)$$

причем

$$c_1 = \frac{3}{16} \cdot \frac{c_2^2}{c_3}. \quad (5-32)$$

Из формулы (5-30) видим, что в точке перехода спонтанная поляризация возникает скачком.

Так же, как это было вычислено при изучении переходов второго рода, можно показать, что в случае переходов первого рода температурная зависимость электрической восприимчивости определяется законом Кюри—Вейсса:

$$\chi_a = \frac{C}{T - \theta} \quad (5-33)$$

и

$$c_1 = \frac{T - \theta}{C}, \quad (5-34)$$

где температура  $\theta$  лежит несколько ниже температуры Кюри  $T_c$  (рис. 5-22, б). Иногда  $T_c$  называют температурой перехода, а  $\theta$  — температурой Кюри. В точке Кюри при  $T = T_c$

$$\frac{1}{\chi_a} = \frac{T_c - \theta}{C} \quad (5-35)$$

и

$$\frac{1}{\chi_b} = \frac{4(T_c - \theta)}{C}. \quad (5-36)$$

### Сегнетоэлектричество при переходах второго и первого рода

Переходы первого и второго рода различаются тем, что при переходах первого рода спонтанная поляризация в точке Кюри возрастает скачком, а при переходах второго рода постепенно. Однако, изучая температурную зависимость поляризации, очень трудно установить, имеет ли место переход первого или второго рода, потому что при переходах второго рода поляризация возрастает очень резко с понижением температуры, так что переход второго рода очень легко принять за переход первого рода.

Переход первого рода отличается от перехода второго рода более сложным видом петли гистерезиса. При температуре ниже

точки Кюри наблюдаются простые петли гистерезиса кривых зависимости  $P(E)$ . При повышении температуры выше точки Кюри в сегнетоэлектриках, у которых совершается переход

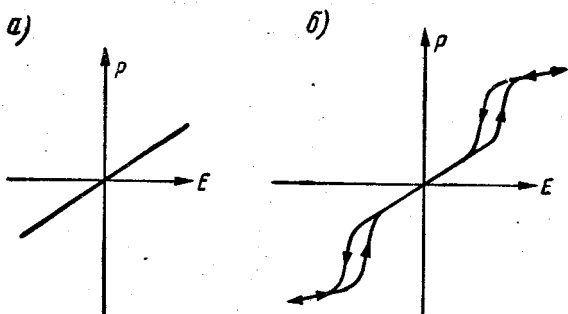


Рис. 5-24. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля при температуре  $T^*$ , несколько превышающей температуру Кюри в слабом поле: *a* — при переходах второго рода; *b* — при переходах первого рода

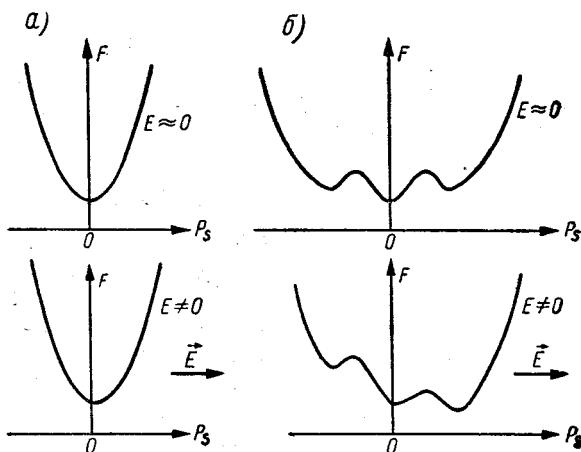


Рис. 5-25. Схематическое изображение кривых свободной энергии при температуре  $T^*$ , несколько превышающей температуру Кюри в слабых полях, в отсутствие внешнего электрического поля (верхние кривые) и во внешнем электрическом поле (нижние кривые): *a* — переходы второго рода; *b* — переходы первого рода

второго рода, наблюдается линейная зависимость  $P(E)$ , приведенная на рис. 5-24, *a*. В сегнетоэлектриках, для которых характерен переход первого рода, точка Кюри при повышении

напряженности электрического поля смещается в сторону более высоких температур. В сильных полях при температурах, несколько превышающих температуру точки Кюри в слабых полях, наблюдаются двойные петли гистерезиса, показанные на рис. 5-24, б. Смещение точки Кюри в сторону высоких температур при повышении напряженности электрического поля можно объяснить с помощью рис. 5-25, предполагая, что температура несколько выше, чем температура точки Кюри в слабом поле. Верхние кривые относятся к случаю, когда к сегнетоэлектрику приложено слабое электрическое поле, а нижняя — к случаю, когда к сегнетоэлектрику приложено сильное электрическое поле. Как видно из рис. 5-25, б, для слабого поля самым низким минимумом является средний минимум, и спонтанная поляризация при этом отсутствует. В сильном электрическом поле энергетически наиболее выгодно поляризованное состояние, которому соответствует более глубокий боковой минимум. Искажение формы кривой связано с тем, что собственная энергия кристалла зависит от приложенного электрического поля. В случае переходов второго рода как в слабых, так и в сильных полях при температурах выше точки Кюри на кривой (рис. 5-25, а) имеется всего один минимум и спонтанная поляризация не образуется.

Как уже упоминалось, двойная петля гистерезиса наблюдается в титанате бария при температурах порядка 120° С. Следовательно, при этих температурах в титанате бария имеет место переход первого рода.

### 5-5. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА И ЕЕ СВОЙСТВА

В отличие от несегнетоэлектрических конденсаторных материалов сегнетокерамика имеет большую диэлектрическую проницаемость, которая сравнительно сильно зависит от температуры и напряженности электрического поля, повышенные потери и более низкую электрическую прочность.

Сегнетокерамика, изготовленная в основном из материалов, содержащих  $\text{BaTiO}_3$  или  $\text{TiO}_2$ , используется при производстве конденсаторов с высокой удельной емкостью, пьезодатчиков и варикондов — конденсаторов, отличающихся резкой зависимостью емкости от приложенного напряжения.

Сегнетокерамика, применяемая для изготовления низкочастотных конденсаторов, подразделяется на три группы:

- 1) керамика со сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры;
- 2) керамика с максимальным значением диэлектрической проницаемости в определенном интервале температур;
- 3) керамика с относительно малыми диэлектрическими потерями и повышенной электрической прочностью.

К первой группе относится материал СМ-1 на основе титаната бария с добавкой окислов циркония и висмута. Диэлектрическая проницаемость материалов СМ-1 при комнатной температуре равна примерно 3000 и проходит через размытый максимум (рис. 5-26).

Большую диэлектрическую проницаемость, сильно зависящую от температуры, имеет керамика Т-7500, изготовленная из титанатов бария  $\text{BaTiO}_3$ , стронция  $\text{SrTiO}_3$  и кальция  $\text{CaTiO}_3$ . Керамика Т-7500 относится ко второй группе. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости этой керамики представлена также на рис. 5-26.

К третьей группе относятся стронций-висмут-титанаты, содержащие твердые растворы  $\text{SrTiO}_3$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ , в частности керамика Т-900. Диэлектрическая проницаемость керамики Т-900 при комнатной температуре равна примерно 900 и возрастает с понижением температуры, как видно из рис. 5-26. Зависимость диэлектрической прони-

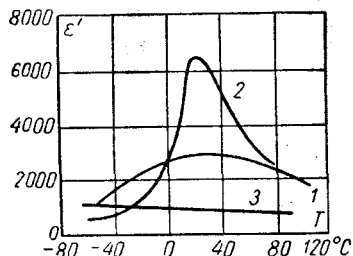


Рис. 5-26. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для конденсаторных керамических материалов

1 — СМ-1; 2 — Т-7500; 3 — Т-900

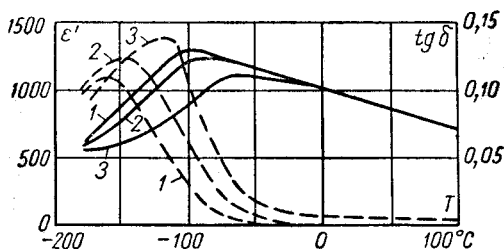


Рис. 5-27. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  для стронций-висмут-титанатов при различных частотах

1 — при 50 Гц; 2 — при  $10^3$  Гц; 3 — при  $10^4$  Гц. Сплошные линии —  $\epsilon'$ ; пунктирные —  $\text{tg } \delta$

цаемости стронций-висмут-титанатов от температуры на некоторых частотах представлена на рис. 5-27. Как видно, при отрицательных температурах в температурном ходе  $\text{tg } \delta$  на сравнительно низких частотах наблюдается максимум. При комнатных температурах  $\text{tg } \delta$  керамики Т-900 на низких частотах имеет сравнительно небольшую величину, меньшую 0,005, а на

частотах, превышающих  $10^6$  гц, возрастает с увеличением частоты, в интервале частот 20—30 Мгц достигая величины 0,1.

Диэлектрическая проницаемость и  $\text{tg } \delta$  сегнетокерамики уменьшаются с течением времени при ее хранении. Уменьшение  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ , называемое старением, зависит от температуры и различно для разных материалов. В случае материалов третьей группы оно очень мало. Уменьшение  $\epsilon'$  со временем для материалов на основе титаната бария описывается для  $t \gg 1$  приближенной формулой

$$\epsilon' = \epsilon'_n - m \lg t, \quad (5-37)$$

здесь

$\epsilon'$  — диэлектрическая проницаемость в момент  $t$ ;

$\epsilon'_n$  — диэлектрическая проницаемость при  $t=0$ ;

$m$  — коэффициент, который возрастает по мере увеличения  $\epsilon_n$ .

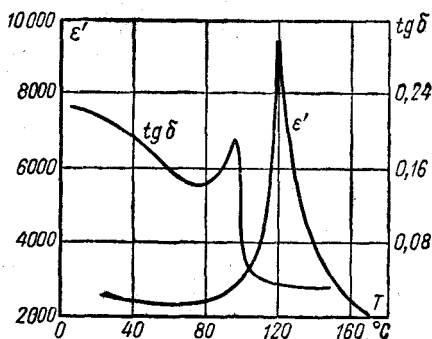


Рис. 5-28. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры для керамики из титаната бария

Керамика, изготовленная из  $\text{BaTiO}_3$ , обладает резкой зависимостью  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры. В точке Кюри величина  $\epsilon'$  проходит через максимум, а  $\text{tg } \delta$  уменьшается (рис. 5-28). Уменьшение  $\text{tg } \delta$  обусловлено разрушением при температуре точки Кюри сегнетоэлектрических доменов, так что при более высоких температурах не приходится затрачивать энергию на их переориентацию.

Добавляя к титанату бария небольшие количества некоторых окислов — окиси олова, окиси циркония, а также станнатов и цирконатов бария и других соединений, получают керамику типа ВК (вариконд) с высокой диэлектрической проницаемостью, сильно зависящей от напряженности электрического поля (рис. 5-29) и достигающей максимальной величины при определенной напряженности  $E_{\sim} \approx 0,5-2$  кв/см.

Отношение

$$K_{\sim} = \frac{\epsilon_{\text{макс}}}{\epsilon_{\text{нач}}} \quad (5-38)$$

называется коэффициентом нелинейности. В формуле (5-38)  $\epsilon_{\text{макс}}$  — максимальное значение диэлектрической проницаемости;  $\epsilon_{\text{нач}}$  — начальная диэлектрическая проницаемость, измеренная в слабых электрических полях с напряженностью  $E_{\sim} \approx 50$  в/см. Величина  $K_{\sim}$  для материала ВК-2 составляет 15—20, а для

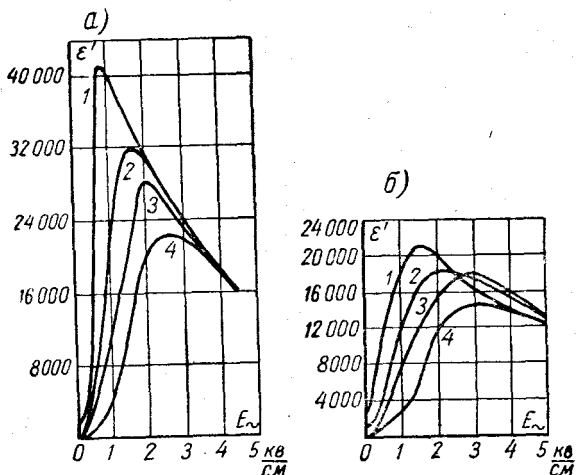


Рис. 5-29. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от напряженности переменного электрического поля  $E_{\sim}$  при различных температурах для варикондов: а — ВК-2, б — ВК-1

1 — для  $t = +20^{\circ}\text{C}$ ; 2 — для  $t = -40^{\circ}\text{C}$ ; 3 — для  $t = -70^{\circ}\text{C}$ ; 4 — для  $t = -100^{\circ}\text{C}$

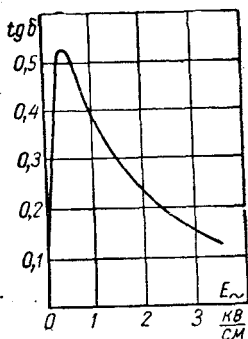


Рис. 5-30. Зависимость  $\text{tg } \delta$  материала ВК-1 от напряженности переменного электрического поля  $E_{\sim}$

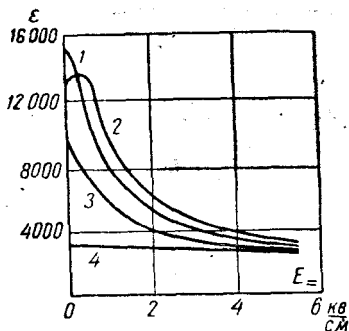


Рис. 5-31. Зависимость диэлектрической проницаемости материала ВК-1 от напряженности постоянного электрического поля  $E_{=}$  при различных значениях напряженности переменного электрического поля  
1 —  $E_{\sim} = 1 \text{ кВ/см}$ ; 2 —  $E_{\sim} = 0,7 \text{ кВ/см}$ ; 3 —  $E_{\sim} = 0,5 \text{ кВ/см}$ ; 4 —  $E_{\sim} = 0,1 \text{ кВ/см}$



ВК-1 — примерно 5—6. Коэффициент нелинейности увеличивается с понижением температуры.

Значение  $\text{tg } \delta$  материалов ВК-1 и ВК-2 зависит от напряженности переменного электрического поля  $E_-$  (рис. 5-30), что объясняется затратами энергии на переориентацию доменов. Потери за один цикл определяются площадью гистерезисной петли. По мере повышения напряженности электрического поля увеличиваются число переориентирующихся доменов, площадь гистерезисной петли и  $\text{tg } \delta$ . В области максимума  $\text{tg } \delta$  напряженность достаточно велика, все домены переориентируются и площадь гистерезисной петли достигает максимального значения. При дальнейшем повышении напряженности потери на переориентацию доменов и площадь гистерезисной петли не возрастают, а емкостный ток увеличивается, что приводит к уменьшению  $\text{tg } \delta$ .

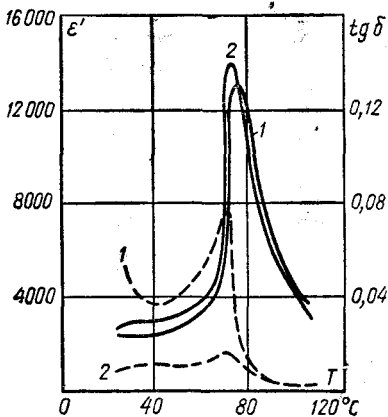


Рис. 5-32. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры для варикондов 1 — для ВК-1; 2 — для ВК-2. Сплошные линии —  $\epsilon'$ , пунктирные —  $\text{tg } \delta$

ности постоянного электрического поля  $E_-$  (рис. 5-31).

Диэлектрические потери и проницаемости материалов ВК-1 и ВК-2 зависят от температуры (рис. 5-32).

## 5-6. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

### Общие представления

Многие кристаллы, в частности кварц, сегнетова соль, турмалин, дигидрофосфат аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , виннокислый калий  $(\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поляризуются под действием приложенных к ним механических напряжений. Явление поляризации под действием механических напряжений называется прямым пьезоэлектрическим эффектом, а кристаллы, в которых этот эффект наблюдается, называются пьезоэлектриками или пьезоэлектрическими кристаллами. Величина поляризации, создаваемой механическими напряжениями, пропорциональна величине этих напряжений, т. е. зависит от них по линейному закону. В случае пьезоэлектрических кристаллов наблюдается и обратный пьезоэлектрический эффект, т. е. изменение размеров кристалла под действием электрического поля, причем изменение размеров

зависит от направления электрического поля и прямо пропорционально напряженности электрического поля. Обратный пьезоэлектрический эффект отличается от явления электрострикции, которая свойственна всем без исключения диэлектрикам, в том числе и тем, которые не являются пьезоэлектриками. Электрострикцией называется изменение размеров диэлектрика, пропорциональное запасенной в нем энергии электрического поля, т. е. пропорциональное квадрату напряженности электрического поля и не зависящее от его направления.

Пьезоэлектрический эффект наблюдается лишь в тех кристаллах, в которых отсутствует центр симметрии и под действием механических напряжений возникают электрические моменты.

### Механические напряжения, действующие на элемент кристалла

Для того чтобы охарактеризовать пьезоэлектрический эффект, мысленно выделим элементарный объем кристалла и рассмотрим механические напряжения, действующие на него

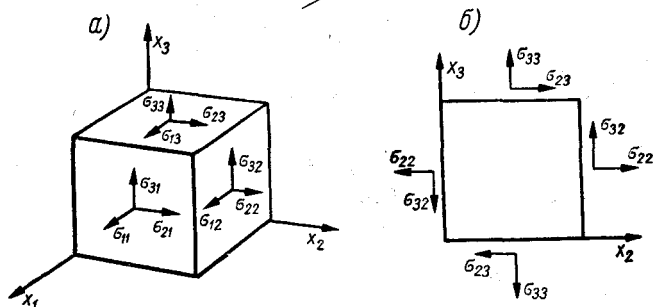


Рис. 5-33. Механические напряжения, действующие на элемент объема (а) и проекция элемента объема на плоскость  $x_2x_3$  (б)

(рис. 5-33). Напряжения, направленные нормально к граням объема  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$ , называются нормальными напряжениями и в случае растягивающих напряжений обозначаются стрелками, направленными от объема (рис. 5-33), а в случае сжимающих напряжений — к его граням. Механические напряжения связаны с воздействием соседних частей кристалла друг на друга. Например, если кристалл растягивается, то на нижнюю грань выделенного объема со стороны прилегающих к нему областей кристалла действуют растягивающие напряжения, направленные вниз, а на верхнюю грань — растягивающие напряжения, направленные вверх (рис. 5-33, б); на рис. 5-33, а механические напряжения, действующие на не видимые на чертеже грани, не указаны.

Механические напряжения не являются векторными величинами, такими, как, например, электрическое поле. Если электрическое поле направлено снизу кристалла вверх, то на нижней грани объема вектор электрического поля направлен к элементарному объему, а на верхней грани — от него, т. е. на обеих границах объема вектор электрического поля имеет одно и то же направление. Механические напряжения на противоположных гранях элементарного объема направлены противоположно одно другому. В этом состоит их отличие от векторных величин, имеющих на противоположных гранях элементарного объема одно и то же направление. Механические напряжения сжатия или растяжения  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$  описываются полярными тензорами, поскольку их можно показать стрелками, направленными к элементу или от него.

Механические напряжения, направленные вдоль граней  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{31}$ ,  $\sigma_{23}$  и  $\sigma_{32}$ , называются тангенциальными или касательными напряжениями; они вызывают сдвиг. Напряжения  $\sigma_{23}$ , как это видно из рис. 5-33, б, создают пару сил, которая стремится повернуть объем по часовой стрелке. Из условий равновесия элемента ясно, что напряжения  $\sigma_{32}$  должны создать пару сил, стремящуюся повернуть элемент объема против часовой стрелки. Поскольку элемент находится в равновесии, обе пары сил, очевидно, равны по величине; следовательно

$$\sigma_{23} = \sigma_{32}. \quad (5-39)$$

Также можно показать, что

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} \quad \text{и} \quad \sigma_{13} = \sigma_{31}. \quad (5-40)$$

Напряжения сдвига, образующие пару, описываются аксиальными тензорами.

Вообще говоря, величины напряжений зависят от координат, т. е. напряжения на противоположных гранях элемента, например напряжения  $\sigma_{33}$ , действующие на верхнюю и нижнюю грань, могут несколько отличаться по величине. Но поскольку элементарный объем выбран бесконечно малым, постольку и напряжения на противоположных гранях, в частности напряжения  $\sigma_{33}$ , отличаются друг от друга на бесконечно малую величину.

### Пьезоэлектрические модули

*Прямой пьезоэлектрический эффект.* В общем случае поляризацию произвольно ориентированного элементарного объема, вызванную механическими напряжениями, можно выразить через эти напряжения следующим образом:

$$P_1 = d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} + \\ + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33}, \quad (5-41)$$

где  $P_1$  — поляризация объема в направлении оси  $x_1$ ;  $d_{1jk}$  — постоянные коэффициенты, которые называются пьезоэлектрическими модулями. Для  $P_2$  и  $P_3$  — поляризаций вдоль осей  $x_2$  и  $x_3$  — можно записать выражения, аналогичные (5-41), с тем отличием, что первый индекс «1» заменяется индексом «2» и «3» соответственно. Зависимость  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  от механических напряжений представится тремя уравнениями типа (5-41), содержащими 27 коэффициентов  $d_{ijk}$ , которые образуют тензор третьего ранга.

Поскольку  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$  и  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ , постольку предполагают, что касательные напряжения  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{21}$  вносят одинаковый вклад в величину  $P_1$ , т. е. без доказательств принимают, что

$$d_{112} = d_{121}, \quad d_{113} = d_{131} \quad \text{и} \quad d_{123} = d_{132}.$$

Иными словами, предполагают, что тензор  $d_{ijk}$  симметричен по индексам  $j$  и  $k$ , т. е.

$$d_{ijk} = d_{ikj}. \quad (5-42)$$

Это обстоятельство дает возможность исключить из рассмотрения часть пьезоэлектрических коэффициентов и использовать более короткие матричные обозначения. Например, в уравнении (5-41) три члена, содержащие касательные напряжения, можно заменить равными им величинами и этим уменьшить число слагаемых с 9 до 6; в частности,  $d_{121}\sigma_{21}$  можно заменить  $d_{112}\sigma_{12}$ , так как  $d_{112}\sigma_{12} = d_{121}\sigma_{21}$ .

В сокращенной матричной записи вместо двух индексов у напряжений пишут один индекс, а два последних индекса у пьезомодулей заменяют одним индексом, а именно производится следующая замена обозначений у напряжений:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (5-43)$$

Аналогичную замену обозначений производят и у пьезомодулей:

|                           |    |    |    |    |      |    |      |    |      |
|---------------------------|----|----|----|----|------|----|------|----|------|
| Тензорные обозначения . . | 11 | 22 | 33 | 23 | и 32 | 31 | и 13 | 12 | и 21 |
| Матричные                 | 1  | 2  | 3  | 4  |      | 5  |      | 6  |      |

При замене полагают, что

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \quad \sigma_{22} = \sigma_2, \quad \sigma_{33} = \sigma_3, \quad \sigma_{23} = \sigma_4, \quad \sigma_{13} = \sigma_5, \quad \sigma_{12} = \sigma_6;$$

$$d_{111} = d_{11}, \quad d_{211} = d_{21}, \quad d_{311} = d_{31}, \quad d_{123} = \frac{1}{2} d_{14}, \quad d_{213} = \frac{1}{2} d_{25},$$

т. е. при замене двух одинаковых индексов у пьезомодулей их величина не изменяется, а при замене двух разных индексов

удваивается, иначе говоря, вводится множитель  $1/2$ . Это делается для того, чтобы в уравнении для  $P_1$  при суммировании одинаковых членов избежать появления множителя 2. Запишем уравнение для  $P_1$  в матричной форме:

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 + \frac{1}{2} d_{16}\sigma_6 + \frac{1}{2} d_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2} d_{16}\sigma_6 + \\ + d_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2} d_{14}\sigma_4 + \frac{1}{2} d_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2} d_{14}\sigma_4 + d_{13}\sigma_3. \quad (5-44)$$

Производя суммирование и изменяя порядок расположения членов, получаем

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 + d_{12}\sigma_2 + d_{13}\sigma_3 + d_{14}\sigma_4 + d_{15}\sigma_5 + d_{16}\sigma_6. \quad (5-45)$$

Аналогичные выражения для  $P_2$  и  $P_3$  имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} P_2 &= d_{21}\sigma_1 + d_{22}\sigma_2 + d_{23}\sigma_3 + d_{24}\sigma_4 + d_{25}\sigma_5 + d_{26}\sigma_6, \\ P_3 &= d_{31}\sigma_1 + d_{32}\sigma_2 + d_{33}\sigma_3 + d_{34}\sigma_4 + d_{35}\sigma_5 + d_{36}\sigma_6. \end{aligned} \right\} \quad (5-46)$$

Применяя сокращенные обозначения, пьезомодули можно записать в матричной форме

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (5-47)$$

Если известны пьезокоэффициенты для каких-либо осей  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ , то и пьезокоэффициенты для осей  $x'_1$ ,  $x'_2$  и  $x'_3$ , произвольно ориентированных по отношению к осям  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ , можно вычислить, пользуясь правилом преобразования компонент тензоров  $d_{ijk}$  к новым осям.

Обычно коэффициенты матриц (5-47) приводятся для выбранных определенным образом осей  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ , направления которых по отношению к граням кристалла указываются.

Кристаллы характеризуются элементами симметрии: центром симметрии, плоскостью симметрии и осями симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Наличие тех или иных элементов симметрии сказывается в том, что ряд коэффициентов матрицы обращается в нуль. Например, если кристалл имеет центр симметрии, то это значит, что противоположные грани кристалла параллельны и физически эквивалентны и все пьезомодули равны нулю. Если в кристалле только одна ось симметрии второго порядка, вдоль которой направлена одна из осей  $x_1$ ,  $x_2$  или  $x_3$ , то 10 коэффициентов матрицы (5-47) обращаются в нуль.

**Обратный пьезоэлектрический эффект.** Деформацию кристалла при обратном пьезоэлектрическом эффекте можно представить в виде симметричного тензора второго ранга

$$\begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \quad (5-48)$$

где  $l_{11}, l_{22}, l_{33}$  — относительные деформации растяжения (если они положительны) или относительные деформации сжатия (если они отрицательны);  
 $l_{12}, l_{13}, l_{21}, l_{23}, l_{31}, l_{32}$  — деформации сдвига;  $l_{12} = l_{21}, l_{13} = l_{31}, l_{23} = l_{32}$ .

Деформации при обратном пьезоэлектрическом эффекте выражаются через те же пьезоэлектрические коэффициенты, через которые определяются составляющие поляризации кристалла  $P_1, P_2$  и  $P_3$  при прямом пьезоэлектрическом эффекте. Например, пусть в кристалле действует электрическое поле, компоненты напряженности которого в направлении осей  $x_1, x_2$  и  $x_3$  равны  $E_1, E_2$  и  $E_3$  соответственно. В этом кристалле вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта возникнут деформации

$$\left. \begin{aligned} l_{11} &= d_{111}E_1 + d_{211}E_2 + d_{311}E_3, \\ l_{12} &= d_{112}E_1 + d_{212}E_2 + d_{312}E_3, \\ l_{23} &= d_{123}E_1 + d_{223}E_2 + d_{323}E_3. \end{aligned} \right\} \quad (5-49)$$

Выражения для деформаций записываются в общем виде

$$l_{jk} = d_{ijk}E_i, \quad (5-50)$$

причем по дважды встречающимся индексам в правой части производится суммирование. В данном случае суммирование совершается по индексу  $i$ , который принимает значения 1, 2 или 3.

Аналогично поляризация при прямом пьезоэлектрическом эффекте определяется по формуле

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}; \quad (5-51)$$

здесь суммирование производится по дважды встречающимся индексам  $jk$ , и получаются выражения типа (5-46).

Введем матричные обозначения деформаций

$$\begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} l_1 & \frac{1}{2} l_6 & \frac{1}{2} l_5 \\ \frac{1}{2} l_6 & l_2 & \frac{1}{2} l_4 \\ \frac{1}{2} l_5 & \frac{1}{2} l_4 & l_3 \end{pmatrix} \quad (5-52)$$

тогда в матричной записи выражения (5-49) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= d_{11}E_1 + d_{21}E_2 + d_{31}E_3, \\ l_6 &= d_{16}E_1 + d_{26}E_2 + d_{36}E_3, \\ l_4 &= d_{14}E_1 + d_{24}E_2 + d_{34}E_3. \end{aligned} \right\} \quad (5-53)$$

При обратном пьезоэлектрическом эффекте деформации определяют выражением

$$l_j = d_{ij}E_i \quad (i = 1, 2, 3; \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \quad (5-54)$$

отсюда, производя суммирование по индексу  $i$ , можно получить равенства типа (5-53).

В матричной записи общее выражение для поляризации при прямом пьезоэлектрическом эффекте имеет вид

$$P_i = d_{ij}\sigma_j \quad (i = 1, 2, 3; \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \quad (5-55)$$

где суммирование производится по индексу  $j$ , и получаются уравнения типа (5-46).

### Сравнение тензорной и матричной записи для прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов

Сравним выражения для поляризации при прямом и для деформации при обратном пьезоэлектрических эффектах в тензорной и матричной записях.

|                           | Тензорная запись<br>$i, j, k = 1, 2, 3$ | Матричная запись<br>$i = 1, 2, 3;$<br>$j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ |
|---------------------------|---|--|
| Прямой эффект . . . . .   | $P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$              | $P_i = d_{ij}\sigma_j$                                       |
| Обратный эффект . . . . . | $l_{jk} = d_{ijk}E_i$                   | $l_j = d_{ij}E_i$  |

Выражения для поляризации при прямом пьезоэлектрическом эффекте и для деформации при обратном пьезоэлектрическом эффекте, записанные в матричной форме, удобно составлять, пользуясь таблицей:

|              | Номер столбца |            |            |            |            |            |            |       |
|--------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| Номер строки | 0             | I          | II         | III        | IV         | V          | VI         | VII   |
| I            | $P_1$         | $d_{11}$   | $d_{12}$   | $d_{13}$   | $l_{14}$   | $d_{15}$   | $d_{16}$   | $E_1$ |
| II           | $P_2$         | $d_{21}$   | $d_{22}$   | $d_{23}$   | $d_{24}$   | $d_{25}$   | $d_{26}$   | $E_2$ |
| III          | $P_3$         | $d_{31}$   | $d_{32}$   | $d_{33}$   | $d_{34}$   | $d_{35}$   | $d_{36}$   | $E_3$ |
| IV           |               | $l_1$      | $l_2$      | $l_3$      | $l_4$      | $l_5$      | $l_6$      |       |
| V            |               | $\sigma_1$ | $\sigma_2$ | $\sigma_3$ | $\sigma_4$ | $\sigma_5$ | $\sigma_6$ |       |

Например, величину  $P_1$  при прямом эффекте можно получить, умножая коэффициенты  $d_{1j}$ , стоящие в первой строке, на напряжения  $\sigma_j$ , находящиеся в соответствующем столбце, т. е.  $d_{11}$  на  $\sigma_1$ ,  $d_{12}$  на  $\sigma_2$  и т. д., и суммируя,

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 + d_{12}\sigma_2 + d_{13}\sigma_3 + d_{14}\sigma_4 + d_{15}\sigma_5 + d_{16}\sigma_6.$$

Деформацию  $l_3$  можно найти, умножая коэффициенты  $d_{i3}$ , стоящие в третьем столбце, на напряженности электрического поля соответствующей строки, т. е.  $d_{13}$  на  $E_1$ ,  $d_{23}$  на  $E_2$ , и суммируя

$$l_3 = d_{13}E_1 + d_{23}E_2 + d_{33}E_3.$$

### Пьезоэлектрические кристаллы и керамика

Пьезоэлектрический эффект наблюдается в некоторых несегнетоэлектрических кристаллах, в сегнетоэлектрических кристаллах и заполяризованной сегнетоэлектрической керамике. К несегнетоэлектрическим кристаллам, в которых ярко выражен пьезоэлектрический эффект, относится кварц. Кварц встречается в правой и левой модификациях, представленных на рис. 5-34, и имеет оптическую ось  $z$ , при распространении света вдоль которой вращается плоскость поляризации. Кроме того, левый и правый кристаллы кварца имеют три электрические оси, направленные перпендикулярно оси  $z$  и под углом  $120^\circ$  друг к другу. Одна из электрических осей на рис. 5-34 обозначена  $x$ . Совмещая оси  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  с осями  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно, записываем матрицу пьезомодулей для кварца

$$\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix} \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-56)$$

$$\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \quad \sigma_6,$$

где  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  и  $\sigma_1, \dots, \sigma_6$  помещены около матрицы для большей ясности.

У кварца только пять пьезомодулей не равны нулю, причем три из них по абсолютной величине отличаются друг от друга, и все они могут быть выражены через два пьезомодуля, через  $d_{11}$  и  $d_{14}$ . Для кварца матрицу (5-56) можно представить в виде

$$\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix} \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-57)$$

$$\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \quad \sigma_6.$$



Направление оси  $x_1$  (т. е. оси  $x$ ) выбирается так, чтобы при растяжении левого кварца вдоль оси  $x_1$  на плоскости, перпендикулярной положительному направлению этой оси, появлялся положительный заряд, а при сжатии — отрицательный. Пьезомодули  $d_{11}$  и  $d_{14}$  для левого кварца следующие:

$$d_{11} = 6,76 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE единиц, } d_{14} = 2,56 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE единиц.}$$

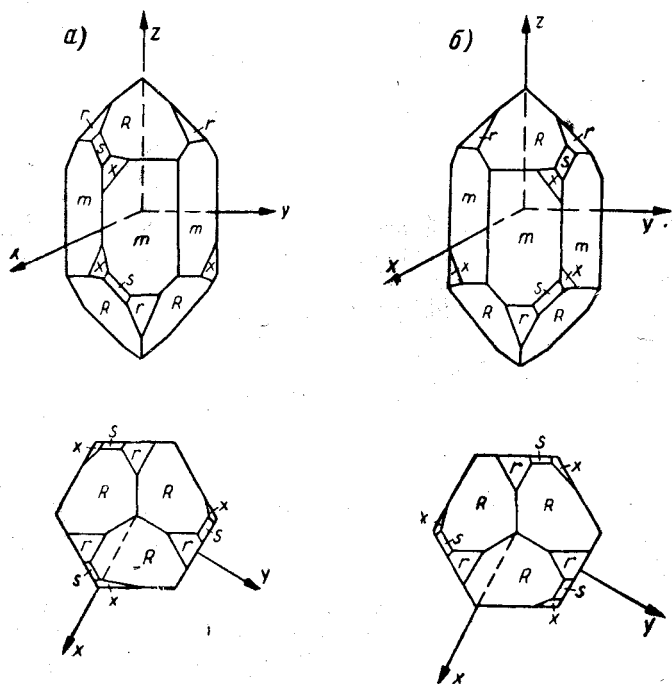


Рис. 5-34. Идеальные формы кристаллов кварца: а — левый; б — правый

Коэффициент  $d_{11}$  характеризует поляризацию кварца вдоль оси  $x$  при его растяжении вдоль этой оси; пьезомодуль  $d_{12} = -d_{11}$  определяет поляризацию вдоль оси  $x$  при растяжении вдоль оси  $y$ . Пьезомодуль  $d_{14}$  позволяет найти поляризацию вдоль оси  $x$  при деформации сдвига в плоскости, перпендикулярной оси  $x$ . Коэффициенты  $d_{25}$  и  $d_{26}$  определяют поляризацию вдоль оси  $y$  при деформациях сдвига. Вдоль оси  $z$  поляризации не возникает, так как соответствующие этой поляризации пьезомодули равны нулю.

Из кварца вырезают пластины перпендикулярно или параллельно его кристаллическим осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , а также под некото-

рыми определенными углами к ним и используют эти пластины в генераторах и стабилизаторах радиочастот, в генераторах ультразвуковых колебаний и т. п.

Кристалл дигидрофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , показанный на рис. 5-35, имеет три отличных от нуля пьезомодуля  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  и  $d_{36}$ , так что матрица имеет вид

$$\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (5-58)$$

$$\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \quad \sigma_6,$$

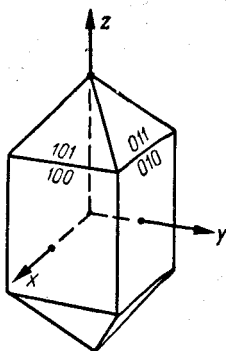


Рис. 5-35. Кристалл дигидрофосфата аммония

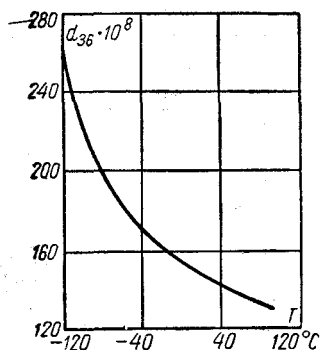


Рис. 5-36. Зависимость пьезомодуля  $d_{36}$  дигидрофосфата аммония от температуры

причем

$$d_{25} = d_{14} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE единиц,}$$

$$d_{36} = 148 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE единиц при } 0^\circ\text{C.}$$

С повышением температуры пьезомодули изменяются, в частности, зависимость пьезомодуля  $d_{36}$  от температуры для дигидрофосфата аммония представлена на рис. 5-36.

Следует отметить, что величина пьезомодулей задается при определенной ориентации осей  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , при изменении ориентации осей число отличных от нуля пьезомодулей и их величина изменяются.

Пьезоэффект наблюдается у образцов предварительно поляризованной сегнетокерамики. Если ось  $z$  направить вдоль поляризующего электрического поля, а оси  $x$  и  $y$  перпендикулярно ему, то пьезоэлектрические свойства керамики можно характеризовать пьезомодулями  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  и  $d_{15}$ .

Модуль  $d_{33}$  позволяет найти дополнительный заряд, возникающий на обкладках конденсатора при растяжении вдоль оси  $z$ , а модуль  $d_{31}$  — при растяжении вдоль оси  $x$ ; модуль  $d_{15}$  отвечает напряжениям сдвига. Величина коэффициентов  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  и  $d_{15}$  возрастает с увеличением напряженности поляризующего поля и времени, достигая насыщения в случае сильных полей. После выключения поляризующего поля пьезомодули в течение нескольких суток уменьшаются на 20—30% первоначальной величины, затем в течение года незначительно убывают, приближаясь к стационарному значению.

### 5-7. ЭЛЕКТРЕТЫ

Электретами называются диэлектрики с замороженной поляризацией, т. е. диэлектрики, поляризацию которых удается сохранить после снятия внешнего электрического поля. Электреты являются электрическими аналогами постоянных магнитов, они обладают электрическими моментами и создают электрическое поле в окружающем их пространстве. Первые электреты были изготовлены японским физиком Мототаро Егучи из смеси равных частей карнаубского воска с канифолью и небольшого количества пчелиного воска. Карнаубский воск представляет собой смолу пальмы карнауба, которая произрастает в Южной Америке. Егучи поляризовал расплавленную смесь при температуре  $130^\circ\text{C}$  и охлаждал ее в электрическом поле до комнатной температуры, причем смесь затвердевала в электрическом поле.

При поляризации диэлектрика на его поверхности появляются связанные заряды с плотностью  $\sigma = P_n$ , где  $P_n$  — проекция поляризации на вектор внешней нормали к поверхности диэлектрика; эти заряды имеют знак плюс у отрицательного и знак минус у положительного электродов (рис. 5-37, а). Знак таких связанных зарядов, называемых гетерозарядом, противоположен знаку заряда на прилегающих электродах. Гетерозаряды возникают вследствие ориентационной и миграционной поляризации диэлектрика в электрическом поле, создаваемом электродами. Помимо гетерозарядов возможно также образование на поверхности диэлектрика гомозарядов, т. е. зарядов, имеющих тот же знак, что и заряды на прилегающих к поверхности диэлектрика электродах. Гомозаряды могут появиться при переходе зарядов с электродов в диэлектрик. Гомозаряды на поверхности диэлектрика показаны на рис. 5-37, в, где для ясности не изображены гетерозаряды, всегда образующиеся при поляризации диэлектрика. Гетеро- и гомозаряды в диэлектрике представлены на рис. 5-37, г. Распределение плотности гетеро- и гомозарядов в электретах из карнаубского воска и канифоли приведено на рис. 5-38.

После замыкания обкладок конденсатора накоротко электрическое поле в диэлектрике делается равным нулю и поляриза-

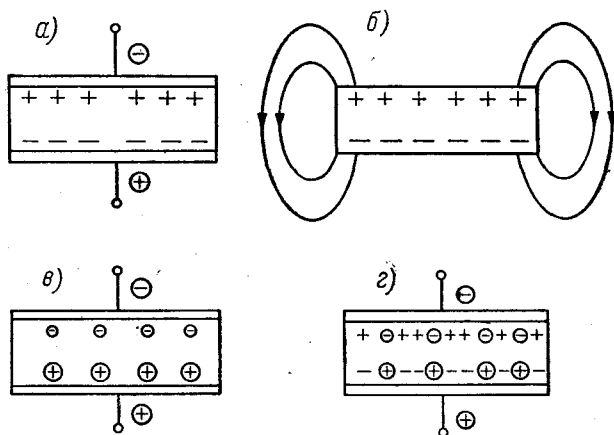


Рис. 5-37. Гетерозаряды на поверхности электрета при поляризации его в постоянном электрическом поле (а); электрическое поле, создаваемое свободным электретом (б); гомозаряды на поверхности электрета (в); гетеро- и гомозаряды на поверхности электрета (г)

ция диэлектрика должна убывать со временем. Уменьшение поляризации, вообще говоря, может происходить по сложному закону, однако приближенно принимают, что

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5-59)$$

где  $P$  — поляризация электрета в момент  $t$ ;  $P_0$  — поляризация электрета в момент выключения электрического поля при  $t = 0$ . Время релаксации поляризации  $\tau$  сильно зависит от температуры. В приближении будем считать, что

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{w}{kT}},$$

где  $\tau_0$  — постоянная;  $w$  — энергия, необходимая для освобождения молекулы из закрепленного состояния. При повышении температуры  $T$  время релаксации  $\tau$  убывает и при высоких температурах может оказаться малым. В нагретом диэлектрике молекулы за относительно короткий срок смогут ориентироваться

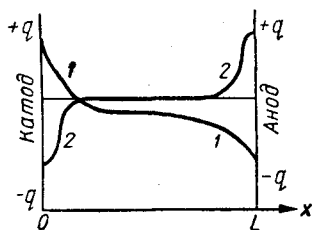


Рис. 5-38. Распределение плотностей гетерозарядов (1) и гомозарядов (2) в образцах из карнаубского воска и канифоли

в электрическом поле и возникнет дипольно-ориентационная поляризация. (В холодном диэлектрике этот вид поляризации возникнуть не будет.) При понижении температуры величина  $\tau$  возрастает, при комнатных температурах  $\tau$  может составлять несколько лет. Следовательно, замороженная поляризация может сохраняться годами, как это видно из формулы (5-59). Охлажденный электрет, вынутый из конденсатора, будет создавать электрическое поле в окружающем его пространстве (рис. 5-37, б).

К электрету из атмосферы притягиваются ионы, оседающие на его поверхности и нейтрализующие связанные заряды.

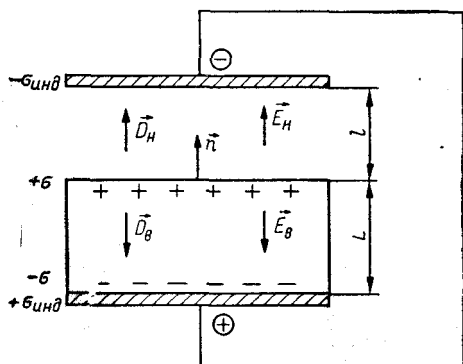


Рис. 5-39. К расчету электрического поля электрета, помещенного между закороченными электродами

Этому электреты из органических диэлектриков с замороженной поляризацией заворачивают в металлическую фольгу, при этом электрическое поле в окружающем электрете пространстве исчезает и ионы на его поверхности не оседают. После того как электрет вынут из фольги, он опять создает в пространстве электрическое поле. Фольга способствует сохранению гетерозарядов. Органические электреты, в которых

основную роль играют гетерозаряды, закорачивают, заворачивают в фольгу, а неорганические (керамические), в которых важны гомозаряды, не закорачивают.

Рассмотрим, как изменяется поле в электрете и около него при закорачивании. Пусть электрет толщиной  $L$ , имеющий на поверхности связанные заряды с плотностью  $\sigma$ , помещен в закороченный плоский конденсатор, расстояние между электродами которого  $l + L$  (рис. 5-39). На электродах конденсатора появятся связанные заряды с плотностью  $\sigma_{\text{инд}}$ , так что в пространстве между электродом и электретом и в электрете возникнет электрическое поле с напряженностями  $\vec{E}_n$  и  $\vec{E}_v$  соответственно. Электрическая индукция в электрете равна  $\vec{D}_v = \epsilon \vec{E}_v$  и вне электрета  $\vec{D}_n = \vec{E}_n$ . При переходе через верхнюю заряженную поверхность электрета нормальная к этой поверхности составляющая вектора индукции терпит скачок

$$D_{\text{ин}} - D_{\text{вн}} = 4\pi\sigma; \quad (5-60)$$

$D_{нл} = E_n$ ,  $D_{вл} = -D_v = -\epsilon E_v$ ; направление вектора внешней нормали  $\mathbf{n}$  показано на рис. 5-39. Из (5-60) имеем

$$E_n - (-\epsilon E_v) = 4\pi\sigma, \quad E_n + \epsilon E_v = 4\pi\sigma. \quad (5-61)$$

Разность потенциалов между верхним и нижним электродом равна нулю, поэтому

$$E_n l - E_v L = 0. \quad (5-62)$$

Из (5-61) и (5-62) можно найти напряженности электрического поля в электрете и у его поверхности

$$E_n = \frac{4\pi\sigma}{\frac{\epsilon l}{L} + 1}, \quad (5-63)$$

$$E_v = \frac{4\pi\sigma}{\frac{L}{l} \left( \frac{\epsilon l}{L} + 1 \right)}. \quad (5-64)$$

Индукцированный заряд на поверхности электрода  $\sigma_{\text{инд}}$  можно найти, учитывая, что поле

$$E_n = 4\pi\sigma_{\text{инд}}, \quad (5-65)$$

и приравнявая (5-63) и (5-65)

$$\sigma_{\text{инд}} = \frac{\sigma}{\frac{\epsilon l}{L} + 1}. \quad (5-66)$$

Формулы (5-63), (5-64) и (5-66) выведены в предположении, что конденсатор с электретом можно рассматривать как плоскопараллельный бесконечный конденсатор, т. е. что  $l$  и  $L$  малы по сравнению с линейными размерами электродов. Таким образом, формулы (5-63) и (5-66) справедливы только в случае, когда расстояние между электродами и электретом мало по сравнению с его размерами. Формулой (5-64) можно пользоваться и в случае, когда электрет вынут из конденсатора.

Когда электроды конденсатора соприкасаются с электретом,  $l = 0$  и, как следует из формул (5-64) и (5-66), индукцированный заряд  $\sigma_{\text{инд}} = \sigma$ , и поле в электрете  $E_v = 0$ . Если же электрет вынут из конденсатора, то  $\frac{l}{L} \gg 1$  и  $E_v = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$ . Следовательно,

в закороченном электрете внутреннее поле равно нулю, а в свободном отлично от нуля. Внутреннее поле, создаваемое поверхностными зарядами, способствует разрушению поляризации, поэтому в свободном электрете она уменьшается быстрее, чем в закороченном.

Как следует из (5-63), при малом зазоре  $l$ , т. е. при  $\frac{l}{L} \ll 1$ , поле **вблизи** электрета

$$E_n = 4\pi\sigma. \quad (5-67)$$

Здесь величины  $E_n$  и  $\sigma$  выражены в электростатической системе единиц. В практической системе единиц  $E_n$  измеряется в вольтах на сантиметр,  $\sigma$  — в кулонах на квадратный сантиметр и

$$E_n = k\sigma, \quad (5-68)$$

где  $k = 1,13 \cdot 10^{13}$  в·см/к — коэффициент, который заменяет множитель  $4\pi$  в уравнении (5-67).

Как известно, в сильных электрических полях происходит пробой газа. При нормальных условиях воздух пробивается в полях с напряженностью примерно 33 кВ/см. Поэтому если при снятии электродов поле  $E_n$  окажется больше 33 кВ/см, то воздух у электрета пробьется и на поверхности электрета осядут электрические заряды, которые уменьшат плотность поверхностных зарядов  $\sigma$  до  $2,9 \cdot 10^{-9}$  к/см<sup>2</sup> и напряженность поля  $E_n$  до 33 кВ/см. Следовательно, в нормальных условиях на поверхности электрета  $\sigma$  не должна превосходить величины  $\sigma_{\text{макс}} = 2,9 \cdot 10^{-9}$  к/см<sup>2</sup>. Подставляя в (5-68) напряженность электрического поля, равную 33 кВ/см, можно найти

$$\sigma_{\text{макс}} = \frac{33}{k} = \frac{3,3 \cdot 10^4}{1,13 \cdot 10^{13}} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2.$$

С повышением атмосферного давления электрическая прочность газа увеличивается и возрастает максимальная величина плотности заряда, который может находиться на поверхности электрета.

Рассмотрим, как изменяется при закорачивании электрическое поле в электрете, в котором имеются объемные заряды. Для простоты примем, что эти заряды имеют поверхностную плотность  $+\sigma$  и  $-\sigma$  и находятся на расстояниях  $l$  от поверхностей электрета толщиной  $L$ . Через  $E_1$  обозначены напряженности электрического поля в электрете между заряженными плоскостями и его поверхностями, а через  $E_2$  — напряженность поля в центральной части электрета между заряженными плоскостями (рис. 5-40). Если электрет вынут из конденсатора, то  $E_1 = 0$ , а  $E_2 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$ . Если же электрет находится в конденсаторе, как показано на рис. 5-40, то

$$E_1 = \frac{\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}}{1 + \frac{2l}{S}} \quad \text{и} \quad E_2 = \frac{\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}}{1 + \frac{S}{2l}}. \quad (5-69)$$

В закороченном электрете, если  $l \ll S$ , поле  $E_2$  мало, а поле  $E_1 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}$ . Таким образом, поле в электрете, в котором имеются объемные заряды, при закорачивании не уменьшается до нуля, а только перераспределяется.

Представляет интерес распределение гетеро- и гомозарядов в объеме диэлектрика и их изменение с течением времени. Если гетерозаряд обусловлен поляризацией диэлектрика, то, как отмечалось, плотность гетерозаряда  $\sigma$  на поверхности электрета равна  $P_n$ . Однако, снимая с поверхности электрета слой  $I$ , мы удаляем «замороженные» диполи, и на поверхности слоя  $II$  остается заряд с той же плотностью  $\sigma$  (рис. 5-41). Это было установлено еще Егучи, который соскабливал слои воска с поверхности изготовленных им электретов. А. Н. Губкин и Г. И. Сканапи заполяризовали сложенные вместе и отшлифованные друг к другу диски из титаната кальция, причем все диски оказались электретами; на одной стороне каждого диска был положительный, а на другой — отрицательный заряд.

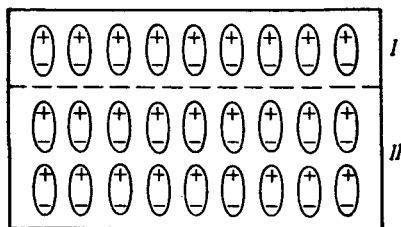


Рис. 5-41. Образование связанных зарядов на поверхности электрета при ориентации диполей

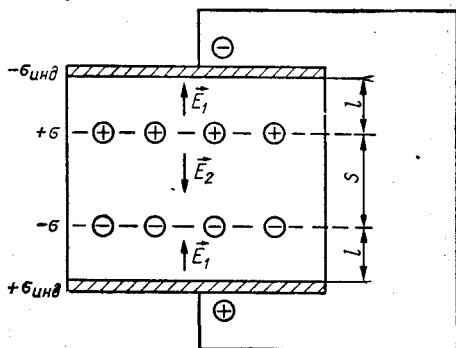


Рис. 5-40. К расчету электрического поля в электрете, создаваемого объемными зарядами

Оказалось, что величина заряда на поверхности электрета изменяется со временем хаотически. Но все же у керамических электретов наблюдаются следующие закономерности. Если поляризующее поле велико, на поверхности электрета возникают гомозаряды, плотность которых сначала увеличивается, а затем уменьшается со временем (рис. 5-42). Если же поляризующее поле невелико, то сначала наблюдаются гетерозаряды; затем с течением времени плотность заряда на поверхности электрета падает до нуля, после чего появляются гомозаряды. Таким образом, знак заряда на поверхности

ности. Если поляризующее поле велико, на поверхности электрета возникают гомозаряды, плотность которых сначала увеличивается, а затем уменьшается со временем (рис. 5-42). Если же поляризующее поле невелико, то сначала наблюдаются гетерозаряды; затем с течением времени плотность заряда на поверхности электрета падает до нуля, после чего появляются гомозаряды. Таким образом, знак заряда на поверхности



электрета может измениться на обратный. Это показывает, что в случае керамических электретов гомозаряды сохраняются дольше, чем «замороженная» поляризация.

Здесь уместно отметить, что сами гомозаряды поляризуют диэлектрик и, следовательно, с гомозарядом всегда связан некоторый гетерозаряд. Важно то, какой заряд больше и какой оказывает решающее влияние, гомо- или гетерозаряд. В свою очередь гетерозаряд может удерживать гомозаряды.

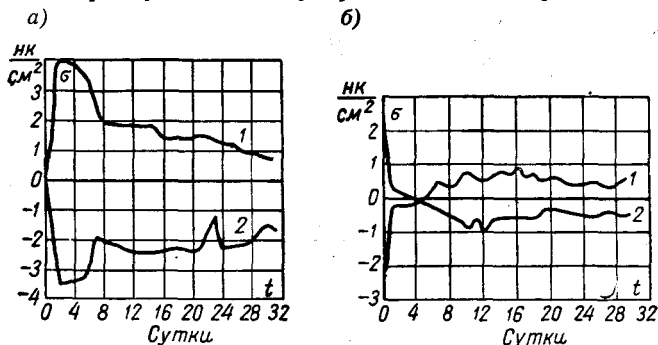


Рис. 5-42. Изменение поверхностной плотности заряда у электретов из стеатита, заполяризованных в электрическом поле: а — с напряженностью 20 кВ/см; б — с напряженностью 5 кВ/см

1 — плотность заряда на поверхности, примыкавшей к положительному электроду; 2 — плотность заряда на поверхности, соприкасающейся с отрицательным электродом

Гомозаряды на поверхности электретов существуют в течение длительного времени порядка нескольких лет. Скорость уменьшения плотности гомозаряда пытались определить с помощью максвелловской теории релаксации, считая, что гомозаряды являются свободными зарядами, т. е. такими, которые могут свободно смещаться под действием электрического поля, и что удельное сопротивление электрета равно удельному сопротивлению диэлектрика  $\rho$ , из которого изготовлен электрет, измеренному в стационарных условиях. Максвелловская теория релаксации зарядов приводит к выводу, что плотность объемных зарядов  $q$  с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону:

$$q = q_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5-70)$$

здесь  $q_0$  — объемная плотность в момент  $t = 0$ ; время релаксации зарядов

$$\tau = \frac{\epsilon \rho}{4\pi}, \quad (5-71)$$

где  $\rho$  измерено в электростатической системе единиц. Если  $\rho$  выражать в омах на сантиметр (ом·см), то

$$\tau = \frac{\epsilon \rho}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \text{ [сек]}. \quad (5-72)$$

Значения  $\tau$ , вычисленные по формуле (5-72), которую дает максвелловская теория, оказываются существенно ниже наблюдаемых на опыте. Например, если даже взять диэлектрик с очень высоким  $\rho \approx 10^{18}$  ом·см и  $\epsilon \approx 3$ , то, подставив эти значения в формулу (5-72), найдем, что  $\tau \approx 2 \cdot 10^5$  сек  $\approx 2$  суток, хотя в действительности  $\tau$  имеет порядок нескольких лет. Расхождение вычисленных  $\tau$  с наблюдаемыми экспериментально показывает, что гомозаряды не являются свободными зарядами и что электрет не находится в условиях равновесия. В таком случае нельзя пользоваться максвелловской теорией.

Продолжительное время существования гомозарядов можно объяснить, предполагая, что в диэлектрике с электронным механизмом проводимости имеются примесные уровни с различной энергией активации.

Вероятность того, что состояние с энергией  $\omega$  занято электроном, определяется функцией Ферми

$$F(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\omega - \mu}{kT}} + 1}, \quad (5-73)$$

где  $\mu$  — параметр распределения электронов по энергетическим состояниям, имеющий размерность энергии. В условиях теплового равновесия значение  $\mu$  одно и то же для всех энергетических состояний и называется уровнем Ферми или равновесным уровнем Ферми. Если  $\omega$  больше  $\mu$ , причем  $\omega - \mu > kT$ , то экспоненциальный член в знаменателе велик и вероятность того, что состояние с энергией  $\omega$  занято электроном, мала. Если же  $\omega < \mu$ , то показатель экспоненциального члена отрицателен и функция Ферми близка к единице, т. е. близка к единице вероятность того, что состояние с энергией  $\omega$  занято электроном. Когда нет теплового равновесия, распределение электронов по энергетическим состояниям можно определять с помощью функции Ферми. При этом вместо одного равновесного уровня Ферми  $\mu$  следует пользоваться квазиуровнями Ферми  $\mu_i$ , которые для различных энергетических состояний могут иметь разные значения. В частности, состоянию с энергией  $\omega_1$ , которое также называется уровнем с энергией  $\omega_1$ , соответствует значение  $\mu_1$ , состоянию с энергией  $\omega_2$  — значение  $\mu_2$  и т. д.

Например, могут иметься уровни 1, 2, 3 с энергиями  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  и с энергиями активации  $\Delta\omega_1$ ,  $\Delta\omega_2$  и  $\Delta\omega_3$  (рис. 5-43, а). В равновесных условиях электроны распределены по уровням 1, 2,

3 так, что уровни 1 и 2, лежащие выше уровня Ферми  $\mu$ , большей частью свободны, а уровни 3, расположенные ниже уровня Ферми, заняты электронами. Электроны переходят с уровней 1, 2 и 3 в зону проводимости и обратно. При тепловом равновесии с уровнем 1 в зону проводимости должно переходить столько же электронов, сколько переходит из зоны проводимости на уровни 1. Для перехода электрона с уровня 1 в зону проводимости требуется энергия  $\Delta w_1$ . Поэтому вероятность перехода электрона

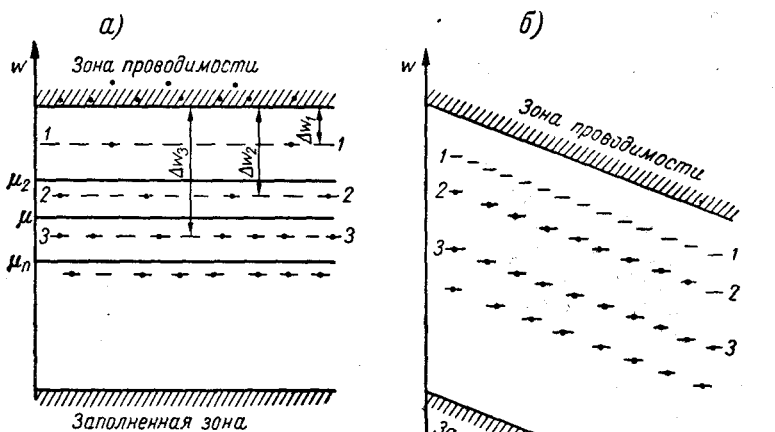


Рис. 5-43. Схема энергетических уровней электрета: а — без учета влияния объемного заряда; б — с учетом влияния объемного заряда

с уровня 1 в зону проводимости оказывается пропорциональной вероятности того, что электрон получит необходимую энергию, т. е.

$$\eta_1 = \alpha_1 e^{-\frac{\Delta w_1}{kT}},$$

где  $\eta_1$  — вероятность перехода электрона с уровня 1 в зону проводимости в единицу времени. Среднее время жизни электрона на уровне 1 равно

$$\tau_1 = \frac{1}{\eta_1} = \beta_1 e^{\frac{\Delta w_1}{kT}}. \quad (5-74)$$

Аналогично для среднего времени жизни электрона на уровнях 2 и 3 получим

$$\left. \begin{aligned} \tau_2 &= \frac{1}{\eta_2} = \beta_2 e^{\frac{\Delta w_2}{kT}}, \\ \tau_3 &= \frac{1}{\eta_3} = \beta_3 e^{\frac{\Delta w_3}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (5-75)$$

Полагая, что множители  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  мало отличаются друг от друга, находим, что время жизни электрона на более глубоком уровне значительно больше, чем на мелком, т. е. электроны, попадая на глубокие уровни, находятся там значительно дольше, чем на мелких уровнях. Например, из (5-74) и (5-75) вытекает, что

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx e^{\frac{\Delta\omega_2 - \Delta\omega_1}{kT}} \quad (5-76)$$

Отсюда, принимая, что  $\Delta\omega_2 - \Delta\omega_1 = 0,35$  эв, получаем, что при комнатной температуре ( $kT = 0,025$  эв) величина  $\tau_2$  в  $10^6$  раз больше  $\tau_1$ . При температуре около  $300^\circ$  С время  $\tau_2 \approx 1000 \tau_1$ , т. е. с повышением температуры переходы электронов с глубоких уровней в зону проводимости становятся более частыми.

Если диэлектрик нагреть и охладить в электрическом поле, то равновесное распределение электронов нарушится и его нельзя описать с помощью равновесного уровня Ферми. Для каждого уровня приходится вводить свой квазиуровень Ферми; например, концентрацию электронов на уровне 2 можно определять с помощью квазиуровня Ферми  $\mu_2$ , в зоне проводимости — с помощью квазиуровня  $\mu_n$ .

При нарушении равновесия в электрическом поле может случиться так, что концентрация электронов на уровнях 2 повысится по сравнению с равновесной; это находит отражение в том, что  $\mu_2$  оказывается выше равновесного уровня Ферми  $\mu$ . В частности,  $\mu_2$  может оказаться выше уровней 2, как показано на рис. 5-43, а. В таком случае уровни 2 большей частью заняты электронами. Эти электроны создают большой отрицательный объемный заряд. В области отрицательного объемного заряда энергия электронов в зоне проводимости оказывается значительно больше, чем в других областях диэлектрика (рис. 5-43, б). Поэтому электроны уйдут с уровней 1 и уровней зоны проводимости из области пространственного заряда. В области отрицательного объемного заряда в зоне проводимости не окажется электронов, и квазиуровень Ферми для электронов зоны проводимости сместится ниже  $\mu$ . Время жизни объемного заряда будет определяться временем жизни электронов на уровнях 2. Это время  $\tau_2$  может значительно превосходить максвелловское время релаксации  $\tau$ .

В настоящее время получено большое число электретов как из органических материалов, например карнаубского воска и канифоли, полиметилметакрилата, поливинилацетата, так и из неорганических диэлектриков, в частности титаната кальция, титаната стронция и др.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

В настоящее время в СССР принята как предпочтительная во всех областях науки, техники и народного хозяйства так называемая Международная система единиц (сокращенное обозначение SI или, в русском написании, СИ), описанная в ГОСТ 9867-61.

Электрические и магнитные единицы СИ устанавливаются для рационализованной формы записи уравнений. Однако наряду с этой системой применяются и другие системы и внесистемные единицы, использование которых в тех или иных случаях имеет свои преимущества. В связи с этим приводятся соотношения единиц системы СИ с важнейшими другими единицами.

#### Основные единицы СИ

| Наименование величины | Единица измерения | Сокращенное обозначение | Наименование величины | Единица измерения | Сокращенное обозначение |
|-----------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| Длина                 | Метр              | <i>м</i>                | Температура           | Градус Кельвина   | °К                      |
| Масса                 | Килограмм         | <i>кг</i>               | Сила света            | Свеча             | <i>св</i>               |
| Время                 | Секунда           | <i>сек</i>              | Плоский угол          | Радян             | <i>рад**</i>            |
| Сила тока             | Ампер*            | <i>а</i>                | Телесный угол         | стерадиан         | <i>стер***</i>          |

\* Совпадает с единицей СИ для магнитодвижущей силы.

\*\* Не следует смешивать с имеющей то же обозначение единицей дозы поглощенного ионизирующего излучения «рад».

\*\*\* Не следует смешивать с имеющей то же обозначение единицей объема «стер» (кубический метр).

#### Производные единицы СИ

| Наименование величины | Единица измерения            | Сокращенное обозначение | Размер единицы                         |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| Площадь               | Квадратный метр              | <i>м<sup>2</sup></i>    | $(1 \text{ м})^2$                      |
| Объем                 | Кубический »                 | <i>м<sup>3</sup></i>    | $(1 \text{ м})^3$                      |
| Частота               | Герц                         | <i>гц</i>               | $\frac{1}{1 \text{ сек}}$              |
| Плотность             | Килограмм на кубический метр | <i>кг/м<sup>3</sup></i> | $\frac{1 \text{ кг}}{(1 \text{ м})^3}$ |
| Скорость              | Метр в секунду               | <i>м/сек</i>            | $\frac{1 \text{ м}}{1 \text{ сек}}$    |
| Угловая скорость      | Радян в секунду              | <i>рад/сек</i>          | $\frac{1 \text{ рад}}{1 \text{ сек}}$  |

Продолжение

| Наименование величины             | Единица измерения                 | Сокращенное обозначение | Размер единицы                         |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|
| Ускорение                         | Метр на секунду в квадрате        | $м/сек^2$               | $\frac{1 м}{(1 сек)^2}$                |
| Угловое ускорение                 | Радиан на секунду в квадрате      | $рад/сек^2$             | $\frac{1 рад}{(1 сек)^2}$              |
| Сила                              | Ньютон                            | $н$                     | $\frac{(1 кг) \cdot (1 м)}{1 (сек)^2}$ |
| Давление, механическое напряжение | Ньютон на квадратный метр         | $н/м^2$                 | $\frac{1 н}{(1 м)^2}$                  |
| Динамическая вязкость             | Ньютон-секунда на квадратный метр | $н \cdot сек/м^2$       | $\frac{(1 н) \cdot (1 сек)}{(1 м)^2}$  |
| Кинематическая вязкость           | Квадратный метр на секунду        | $м^2/сек$               | $\frac{1 м^2}{1 сек}$                  |
| Работа, энергия                   | Джоуль                            | $дж$                    | $(1 н) \cdot (1 м)$                    |
| Мощность                          | Ватт                              | $вт$                    | $\frac{1 дж}{1 сек}$                   |
| Количество электричества          | Кулон                             | $к$                     | $(1 а) \cdot (1 сек)$                  |
| Электрическое напряжение          | Вольт                             | $в$                     | $\frac{1 вт}{1 а}$                     |
| Напряженность электрического поля | Вольт на метр                     | $в/м$                   | $\frac{1 в}{1 м}$                      |
| Электрическое сопротивление       | Ом                                | $ом$                    | $\frac{1 в}{1 а}$                      |
| Электрическая емкость             | Фарада                            | $ф$                     | $\frac{1 к}{1 в}$                      |
| Поток магнитной индукции          | Вебер                             | $вб$                    | $\frac{1 к}{1 ом}$                     |
| Индуктивность                     | Генри                             | $гн$                    | $\frac{1 вб}{1 а}$                     |
| Магнитная индукция                | Тесла                             | $тл$                    | $\frac{1 вб}{(1 м)^2}$                 |
| Напряженность магнитного поля     | Ампер на метр                     | $а/м$                   | $\frac{1 а}{1 м}$                      |
| Световой поток                    | Люмен                             | $лм$                    | $(1 св) \cdot (1 стер)$                |
| Яркость                           | Нит                               | $нт$                    | $\frac{1 св}{(1 м)^2}$                 |
| Освещенность                      | Люкс                              | $лк$                    | $\frac{1 лк}{(1 м)^2}$                 |

**Приставки для получения кратных и дольных единиц СИ  
(а также различных метрических единиц)**

| Название | Обозначение | Значение         | Название | Обозначение | Значение          |
|----------|-------------|------------------|----------|-------------|-------------------|
| Тера     | <i>T</i>    | $\times 10^{12}$ | Деци     | <i>д</i>    | $\times 10^{-1}$  |
| Гига     | <i>Г</i>    | $\times 10^9$    | Сант     | <i>с</i>    | $\times 10^{-2}$  |
| Мега     | <i>M</i>    | $\times 10^6$    | Милли    | <i>м</i>    | $\times 10^{-3}$  |
| Кило     | <i>к</i>    | $\times 10^3$    | Микро    | <i>мк</i>   | $\times 10^{-6}$  |
| Гекто    | <i>г</i>    | $\times 10^2$    | Нано     | <i>н</i>    | $\times 10^{-9}$  |
| Дека     | <i>да</i>   | $\times 10^1$    | Пико     | <i>п</i>    | $\times 10^{-12}$ |

**Соотношения важнейших единиц СИ и других единиц**

- Д л и н а.** 1 метр (1 м) =  $10^2$  см =  $10^3$  мм =  $10^6$  мк =  $10^{10}$  Å.  
 1 микрон (1 мк) = 1 микрометр (1 мкм) =  $10^{-6}$  м =  $10^{-3}$  мм.  
 1 миллимикрон (1 ммк) = 1 нанометр (1 нм) =  $10^{-9}$  м =  $10^{-6}$  мм =  $10^{-3}$  мк =  $10^{-6}$  Å.  
 1 онгстрем (1 Å) =  $10^{-10}$  м =  $10^{-4}$  мк =  $10^{-1}$  ммк.  
**П л о щ а д ь.** 1 квадратный метр (1 м<sup>2</sup>) =  $10^4$  см<sup>2</sup> =  $10^6$  мм<sup>2</sup>.  
 1 барн =  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>.  
**О б ъ е м.** 1 кубический метр (1 м<sup>3</sup>) =  $10^3$  дм<sup>3</sup> =  $10^6$  см<sup>3</sup> =  $10^9$  мм<sup>3</sup> = 999,973 л = 35,314 кубических футов = 61 023 кубических дюймов.  
 1 литр (1 л) = 1000 мл = 1,000027 дм<sup>3</sup>.  
**В р е м я.** 1 год (технический) = 8760 ч.  
 1 год (средний солнечный) = 8765 ч 48 мин 46 сек.  
 1 секунда (1 сек) =  $10^3$  мсек =  $10^6$  мксек = 1 ом·ф = 1 Моm·мкф =  $9 \cdot 10^{11}$  ом·см.  
 1 микросекунда = 1 мксек =  $10^{-6}$  сек =  $10^{-6}$  ом·ф = 1 ом·мкф =  $9 \cdot 10^5$  ом·см.  
**Л и н е й н а я с к о р о с т ь.** 1 км/ч = 1000 м/ч = 27,78 см/сек.  
 1 см/сек = 0,6 м/мин = 36 м/ч.  
**С к о р о с т ь в р а щ е н и я, у г л о в а я с к о р о с т ь, ч а с т о т а.** 1 радиан в секунду (1 рад/сек) = 57,296 град/сек = 9,55 об/мин.  
 1 оборот в минуту (1 об/мин) = 360 град/мин = 6 град/сек = 0,1047 рад/сек.  
 1 оборот в секунду (1 об/сек) = 60 об/мин.  
**М а с с а.** 1 грамм (1 г) =  $10^{-3}$  кг.  
 1 килограмм (1 кг) =  $10^3$  г =  $10^{-3}$  т.  
 1 тонна (1 т) =  $10^3$  кг =  $10^6$  г.  
 1 атомная единица массы = 1/16 массы атома изотопа кислорода  
 $0^{16} = 1,66035 \cdot 10^{-27}$  кг =  $1,66035 \cdot 10^{-24}$  г.  
**С и л а.** 1 килограмм-сила (1 кгГ, или 1 кгс) =  $10^3$  г =  $10^{-3}$  Т = 1 килопонд (1 кр) =  $9,80665 \cdot 10^5$  дин = 9,80665 н.  
 1 грамм-сила (1 Г, или 1 гс) = 1 понд (1 р) = 980,655 дин = 0,00980655 н.  
 1 тонна-сила (1 Т, или 1 тс) = 1000 кгГ.  
 1 дина (1 дин) = 0,001019 Г =  $10^{-5}$  н.  
 1 ньютон (1 н) = 1 дж/л =  $10^5$  дин = 0,010197 кгГ = 101,97 Г.  
 1 фунт-сила = 453,59 Г = 0,45359 кгГ =  $4,4482 \cdot 10^5$  дин = 4,4482 н.

**Давление, механическое напряжение.** 1 техническая атмосфера [1 ат (ата — атмосфера абсолютная, ати — избыточная)] = 1 кг/см<sup>2</sup> = 10<sup>4</sup> кг/м<sup>2</sup> = 735,56 мм рт. ст. = 10 м вод. ст. = 14,223 p. s. i. = 9,80665 · 10<sup>4</sup> н/м<sup>2</sup>.

1 физическая атмосфера = 760 мм рт. ст. = 1,033223 ат = 1,01325 · 10<sup>5</sup> н/м<sup>2</sup>.

1 миллиметр ртутного столба (1 мм рт. ст. при 0° С) = 1 торричелли (1 торр) = 0,0013595 ат = 13,595 кг/м<sup>2</sup> = 9,80665 н/м<sup>2</sup>.

1 метр водяного столба (1 м вод. ст. при + 4° С) = 100 Г/см<sup>2</sup> = 9,80665 · 10<sup>3</sup> н/м<sup>2</sup>.

1 бар (1 бар) = 10<sup>3</sup> мбар = 10<sup>5</sup> н/м<sup>2</sup>.

Удельный вес. 1 кг/м<sup>3</sup> = 10<sup>3</sup> Г/м<sup>3</sup> = 9,80665 н/м<sup>3</sup>.

Удельная ударная вязкость. 1 кг·см/см<sup>2</sup> = 1 кг/см.

Динамическая вязкость. 1 пуаз (1 пз) = 100 спз = 0,1 н·сек/м<sup>2</sup>.

1 сантипуаз = 1 спз = 10<sup>-4</sup> н·сек/м<sup>2</sup>.

Кинематическая вязкость. 1 стокс (1 ст) =  $\frac{1 \text{ пз}}{1 \text{ г/см}^3}$  = 10<sup>-4</sup> м/сек<sup>2</sup>.

1 сантистокс (1 сст) = 10<sup>-6</sup> м/сек<sup>2</sup>.

**Температура.** Сопоставление значений абсолютной температуры  $T$  в градусах Кельвина (°К), температуры  $T$  в градусах Цельсия (°С), температуры  $T$  в градусах Фаренгейта (°F) и температуры в градусах Реомюра (°R):

$$T [^{\circ}\text{C}] = T [^{\circ}\text{K}] - 273,16 = \frac{5}{9} (T [^{\circ}\text{F}] - 32) = 1,25T [^{\circ}\text{R}].$$

Разность температур [в °С или °К] выражается в градусах (град).

**Энергия.** 1 джоуль (1 дж) = 1 вт·сек = 1 н·м = 10<sup>7</sup> эрг = 10 197 Г·см = 2,778 · 10<sup>-4</sup> вт·ч = 2,778 · 10<sup>-7</sup> квт·ч = 0,23889 кал.

1 килоджоуль (1 кдж) = 10<sup>3</sup> дж = 1 квт·сек = 0,23389 ккал.

1 киловатт-час (1 квт·ч) = 3600 кдж = 1000 вт·ч = 860 ккал = 2,66 · 10<sup>6</sup> фунтофутов = 3410 ВТУ (британских тепловых единиц).

1 ватт-час (1 вт·ч) = 3,6 кдж = 860 кал = 0,860 ккал.

1 Г·см = 10<sup>-5</sup> кг·м = 9,80665 дж = 2,3427 кал.

1 эрг (1 эрг) = 1 дин·см = 10<sup>-7</sup> дж = 0,0010197 Г·см = 2,3889 · 10<sup>-8</sup> кал.

1 калория (1 кал) = 4,1868 дж = 0,42685 кг·м = 0,0011628 вт·ч.

1 килокалория (1 ккал) = 10<sup>3</sup> кал = 4,1868 кдж = 1,1628 вт·ч.

1 литр-атмосфера (1 л·ат) = 24,2 кал = 101,3 дж.

1 электрон-вольт (1 эв) = 1,5927 · 10<sup>-19</sup> дж.

**Мощность.** 1 ватт (1 вт) = 0,001 квт = 1 дж/сек = 10<sup>7</sup> эрг/сек = 0,23889 кал/сек = 1 в·а.

1 киловатт (1 квт) = 1000 вт = 1,341 л. с. = 0,23889 ккал/сек.

1 кг·м/сек = 9,80665 вт.

1 ккал/мин = 69,767 вт.

**Удельная теплоемкость.** 1 кал/г·град = 4,1868 · 10<sup>3</sup> дж/кг·град = 1 ккал/кг·град.

1 дж/г·град = 1 кдж/кг·град = 0,2389 кал/г·град.

1 эрг/г·град = 10<sup>-4</sup> дж/кг·град.

**Удельная теплота фазового перехода.** 1 кал/г = 1 ккал/кг = 4,1868 · 10<sup>3</sup> дж/кг.

1 эрг/г = 10<sup>-4</sup> дж/кг.



**Удельная теплопроводность.**  $1 \text{ вт/см}\cdot\text{град} = 1 \text{ дж/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град} = 1 (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1} = 10^4 \text{ фурье} = 0,2389 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}.$   
 $1 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град} = 360 \text{ ккал/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град} = 4,1868 \text{ дж/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град} = 418,68 \text{ вт/м}\cdot\text{град}.$

$1 \text{ ккал/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град} = 1,1630 \text{ вт/м}\cdot\text{град}.$   
 $1 \text{ эрг/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град} = 10^{-5} \text{ вт/м}\cdot\text{град}.$

$1 \text{ дж/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град} = 2,388 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/м}\cdot\text{сек}\cdot\text{град} = 0,2388 \text{ кал/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град}.$

**Температуропроводность.**  $1 \text{ м}^2/\text{ч} = 2,7778 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{сек}.$

**Экспозиционная доза излучения.**  $1 \text{ рентген (1 р)} = 2,57976 \cdot 10^{-4} \text{ к/кг}.$

**Мощность экспозиционной дозы излучения.**

$1 \text{ рентген в секунду (1 р/сек)} = 2,57976 \cdot 10^{-4} \text{ а/кг}.$

**Поглощенная доза излучения.**  $1 \text{ рад (1 рад)} = 10^{-2} \text{ дж/кг}.$

**Мощность поглощенной дозы излучения.**  $1 \text{ рад в секунду (1 рад/сек)} = 0,01 \text{ вт/кг}.$

**Активность радиоактивного препарата.**  $1 \text{ кюри (1 кюри)} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}.$

**Количество электричества.**  $1 \text{ кулон (1 к)} = 1 \text{ ампер}\cdot\text{секунда (1 а}\cdot\text{сек)}.$

$1 \text{ ампер}\cdot\text{час (1 а}\cdot\text{ч)} = 3600 \text{ к}.$

$1 \text{ CGS единица количества электричества} = 10/\text{с} [\text{к}]$  (здесь  $c$  — скорость света в пустоте, см. стр. 337).

**Сила тока.**  $1 \text{ ампер (1 а)} = 1 \text{ к/сек} = 1 \text{ в/ом} = 0,1 \text{ с CGS единиц силы тока}.$

**Плотность тока.**  $1 \text{ а/см}^2 = 10^4 \text{ а/м}^2.$

$1 \text{ а/мм}^2 = 10^6 \text{ а/м}^2.$

**Электрическое напряжение.**  $1 \text{ вольт (1 в)} = 10^8/\text{с CGS единиц напряжения}.$

**Напряженность электрического поля.**  $1 \text{ в/см} = 0,1 \text{ в/мм} = 100 \text{ в/м}.$

$1 \text{ кв/мм} = 1000 \text{ в/мм} = 10 \text{ кв/см} = 10^4 \text{ в/см} = 25,40 \text{ в/мил}.$

**Электрическая емкость.**  $1 \text{ фарада (1 ф)} = 1 \text{ к/в} = 10^6 \text{ мкф} = 10^{12} \text{ пф} = 10^{-9} \text{ с}^2 \text{ CGS единиц емкости} = 9 \cdot 10^{11} \text{ см}.$

$1 \text{ микрофарада (1 мкф)} = 10^{-6} \text{ ф} = 10^6 \text{ пф} = 9 \cdot 10^5 \text{ см}.$

$1 \text{ пикофарада (1 пф)} = 10^{-12} \text{ ф} = 10^{-6} \text{ мкф} = 0,9 \text{ см}.$

**Электрическое сопротивление.**  $1 \text{ ом (1 ом)} = 1 \text{ в/а} = 10^9/\text{с}^2 \text{ CGS единиц сопротивления}.$

**Электрическая проводимость.**  $1 \text{ сименс} = 1 \text{ ом}^{-1} = 1 \text{ а/в} = 10^{-9} \text{ с}^2 \text{ CGS единиц проводимости}.$

**Удельное объемное сопротивление.**  $1 \text{ омсантиметр (1 ом}\cdot\text{см)} = 10^4 \text{ ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} = 0,01 \text{ ом}\cdot\text{м} = 10^6 \text{ мком}\cdot\text{см} = 1,111 \cdot 10^{-12} \text{ сек}.$

$1 \text{ ометр (1 ом}\cdot\text{м)} = 100 \text{ ом}\cdot\text{см}.$

$1 \text{ микроомсантиметр (1 мком}\cdot\text{см)} = 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{см} = 0,01 \text{ ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}.$

$1 \text{ ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} = 10^{-4} \text{ ом}\cdot\text{см} = 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{м}.$

$1 \text{ мегом}\cdot\text{километр (1 Мом}\cdot\text{км)} = 10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}.$

$1 \text{ секунда (1 сек)} = 9 \cdot 10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}.$

**Удельная объемная проводимость.**  $1 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} = 100 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1} = 10^{-4} \text{ м/ом}\cdot\text{мм}^2 = 10^{-6} \text{ мком}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} = 9 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}.$

$1 \text{ сек}^{-1} = 1,111 \cdot 10^{-12} \cdot \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.$

**Электрический момент.**  $1 \text{ CGS единица момента} = 10^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ к}\cdot\text{м}.$

1 дебай (1 д) =  $10^{-18}$  CGS единиц =  $3,333 \cdot 10^{-30}$  к.м.

Магнитный поток. 1 максвелл (1 мкс) =  $10^{-8}$  вб.

Магнитная индукция. 1 гаусс (1 гс) =  $10^{-4}$  тл.

Магнитодвижущая сила. 1 гильберт (1 гб) =  $10/4\pi$  [а].

Напряженность магнитного поля. 1 эрстед (1 э) =  $10^3/4\pi$  [а/м].

Усиление. Для оценки усиления (усилителя), затухания (при передаче энергии по высокочастотному кабелю) и т. п. применяются такие безразмерные единицы, как бел, децибел, непер и др.

Число бел (б) десятичный логарифм отношения вторичной (выходной) мощности  $P_2$  к первичной (входной) мощности  $P_1$ :

$$\lg \frac{P_2}{P_1},$$

причем  $P_1$  и  $P_2$  должны быть измерены в произвольных, но одинаковых единицах.

Более распространенная единица — децибел (дб); число децибел равно

$$10 \lg \frac{P_2}{P_1}.$$

В акустике громкость звука (над условным «порогом слышимости») в децибелах (или «фонах») равна

$$10 \lg P + 160 = 20 \lg p + 74,$$

где  $P$  — звуковая мощность на единицу площади,  $вт/см^2$ ;  $p$  — звуковое давление,  $дин/см^2$ .

Половина натурального логарифма отношения мощностей

$$0,5 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

называется числом неперов (неп).

1 децибел (1 дб) = 0,1 б = 1 фон = 0,1151 неп.

1 непер (1 неп) = 8,686 дб = 0,8686 б.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### РАЗЛИЧНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

«Стандартное» ускорение силы тяжести  $g = 0,980665$  м/сек<sup>2</sup> = 980,665 см/сек<sup>2</sup>.

Уравнение состояния идеального газа Д. И. Менделеева—Клапейрона:

$$pV = RT,$$

где  $V$  — объем, занимаемый одной грамм-молекулой (грамм-молекула или моль — число граммов вещества, равное его молекулярному весу) газа при давлении  $p$  и абсолютной температуре  $T$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $R = 0,08205447$  л·ат·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> =  $82,05667$  см<sup>3</sup> × ат·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Газовая постоянная  $pV/T$  в  $\text{ат} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$  (отнесенная к 1 кг, а не к молю) для различных газов.

|                    |       |                             |       |
|--------------------|-------|-----------------------------|-------|
| Воздух . . . . .   | 29,27 | Угольный ангидрид . . . . . | 19,44 |
| Водород . . . . .  | 422,6 | Пары воды . . . . .         | 47,06 |
| Кислород . . . . . | 26,47 | » спирта . . . . .          | 18,46 |
| Азот . . . . .     | 30,13 | » бензола . . . . .         | 10,86 |

Число Авогадро (число молекул в грамм-молекуле любого вещества)

$$N_0 = 6,0247 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Число Лошмидта (число молекул в 1  $\text{см}^3$  газа при 760 мм рт. ст. и 0° С)

$$N_L = \frac{N_0}{V_0} = 2,68709 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3};$$

здесь  $V_0$  — молярный объем газа (объем одной грамм-молекулы при давлении 760 мм рт. ст. и 0° С);  $V_0 = 22,41 \text{ л/моль}$ .

Постоянная Больцмана

$$k = \frac{R}{N_0} = 1,38049 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Плотность сухого воздуха при 760 мм рт. ст. и 0° С равна  $1,293 \text{ кг/м}^3 = 1,293 \text{ г/дм}^3$ . При давлении  $p$  [мм рт. ст.] и температуре  $[T^\circ \text{С}]$  плотность воздуха может быть рассчитана по формуле

$$D = \frac{1,293}{1 + 0,00367T} \cdot \frac{p}{760} \text{ [кг/м}^3\text{]}.$$

#### Состав абсолютно сухого воздуха (на уровне моря)

| Составные части   | Процентное содержание |         |
|---|-----------------------|---------|
|   | по объему             | по весу |
| Азот $\text{N}_2$ . . . . .   | 78,23                 | 75,70   |
| Кислород $\text{O}_2$ . . . . .   | 20,81                 | 23,00   |
| Аргон $\text{Ar}$ . . . . .   | 0,90                  | 1,24    |
| Угольный ангидрид $\text{CO}_2$ . . . . .   | 0,03                  | 0,05    |
| Прочее ( $\text{H}_2$ , $\text{Ne}$ , $\text{He}$ , $\text{Kr}$ , $\text{Xe}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{J}$ , $\text{Rn}$ ) . . . . . | 0,03                  | 0,01    |

Плотность ртути при 0° С равна  $13,59509 \text{ г/см}^3$ .

Плотность воды при 0° С составляет  $0,99987 \text{ кг/л}$ . Наибольшую плотность, равную  $1,0000 \text{ кг/л} = 0,999973 \text{ г/см}^3$ , вода имеет при температуре + 3,98° С.

Удельная теплота плавления водяного льда  $79,7 \text{ Г ккал/кг}$ . Удельная теплота кипения воды  $539,55 \text{ ккал/кг}$ .

Заряд электрона  $1 \text{ э} = -1,59 \cdot 10^{-19} \text{ к} = -4,80294 \cdot 10^{-10} \text{ CGS}$  единиц. Масса электрона  $9,1086 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 9,1086 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ . Отношение заряда электрона к его массе:  $-1,759 \cdot 10^{11} \text{ к/кг} = -1,759 \cdot 10^8 \text{ к/г}$ .

Масса протона  $1,67248 \cdot 10^{-27}$  кг =  $1,67248 \cdot 10^{-24}$  г. Масса атома водорода  $1,67339 \cdot 10^{-27}$  кг =  $1,67339 \cdot 10^{-24}$  г.

Число Фарадея (заряд, переносимый при электролизе одним грамм-эквивалентом<sup>1</sup> вещества)

$$F = N_0 \cdot 1 \text{ э} = 96501,2 \text{ к/г-экв.}$$

Постоянная Планка (элементарный квант действия)

$$h = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг-сек} = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг/гц.}$$

Длина волны красной линии спектра кадмия 6438 Å, желтой линии D спектра натрия 5893 Å.

Скорость распространения света (электромагнитной волны) в пустоте

$$c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ м/сек} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек} = 3 \cdot 10^5 \text{ км/сек.}$$

Связь длины электромагнитной волны  $\lambda$  [м], частоты  $f$  [гц] и периода колебаний  $T$  [сек]:

$$\lambda f = \frac{\lambda}{T} = c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{гц.}$$

Соотношения для некоторых значений частоты и длины волны

| $f, \text{ гц}$ | $\lambda$ | $f, \text{ гц}$   | $\lambda$ | $f, \text{ гц}$   | $\lambda$ |
|-----------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| 50              | 6000 км   | $10^{10}$         | 3 см      | $3 \cdot 10^{12}$ | 100 мк    |
| $10^8$          | 3 м       | $3 \cdot 10^{10}$ | 1 »       | $10^{13}$         | 30 »      |
| $3 \cdot 10^8$  | 1 »       | $10^{11}$         | 3 мм      | $3 \cdot 10^{13}$ | 10. »     |
| $10^9$          | 3 дм      | $3 \cdot 10^{11}$ | 1 »       | $10^{14}$         | 3 »       |
| $3 \cdot 10^9$  | 1 »       | $10^{12}$         | 300 мк    | $3 \cdot 10^{14}$ | 1 »       |

Энергия фотона электромагнитного излучения частоты  $f$  равна

$$W = hf.$$

Скорость распространения электромагнитной волны в веществе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и магнитной проницаемостью  $\mu$  определяется по формуле

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}}.$$

<sup>1</sup> Грамм-эквивалент — число граммов вещества, равное его атомному (или молекулярному) весу, деленному на валентность, имеющую место в данном соединении. Так, для серебра атомный вес равен 107,88, а валентность 1, так что грамм-эквивалент серебра составляет 107,88 г; атомный вес меди 63,54, так что в соединениях, где медь одновалентна, ее грамм-эквивалент равен 63,54 г, а в соединениях, где медь двухвалентна, 31,77 г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ III

## Важнейшие химические элементы

| Символ | Название  | Атомный номер | Атомная масса <sup>1</sup> | Символ | Название  | Атомный номер | Атомная масса <sup>1</sup> |
|--------|-----------|---------------|----------------------------|--------|-----------|---------------|----------------------------|
| Ag     | Серебро   | 47            | 107,88                     | N      | Азот      | 7             | 14,008                     |
| Al     | Алюминий  | 13            | 26,98                      | Na     | Натрий    | 11            | 22,99                      |
| Ar     | Аргон     | 18            | 39,94                      | Nb     | Ниобий    | 41            | 92,91                      |
| As     | Мышьяк    | 33            | 74,91                      | Nd     | Неодим    | 60            | 144,27                     |
| Au     | Золото    | 79            | 197,0                      | Ne     | Неон      | 10            | 20,183                     |
| B      | Бор       | 5             | 10,82                      | Ni     | Никель    | 28            | 58,71                      |
| Ba     | Барий     | 56            | 137,36                     | O      | Кислород  | 8             | 16,0000                    |
| Be     | Бериллий  | 4             | 9,01                       | Os     | Осмий     | 76            | 190,2                      |
| Bi     | Висмут    | 83            | 209,0                      | P      | Фосфор    | 15            | 30,975                     |
| Brg    | Бром      | 35            | 79,92                      | Pb     | Свинец    | 82            | 207,21                     |
| C      | Углерод   | 6             | 12,01                      | Pd     | Палладий  | 46            | 106,4                      |
| Ca     | Кальций   | 20            | 40,08                      | Pr     | Празеодим | 59            | 140,92                     |
| Cd     | Кадмий    | 48            | 112,41                     | Pt     | Платина   | 78            | 195,09                     |
| Ce     | Церий     | 58            | 140,13                     | Ra     | Радий     | 88            | 226,05                     |
| Cl     | Хлор      | 17            | 35,46                      | Rb     | Рубидий   | 37            | 85,48                      |
| Co     | Кобальт   | 27            | 58,94                      | Re     | Рений     | 75            | 186,22                     |
| Cr     | Хром      | 24            | 52,01                      | Rh     | Родий     | 45            | 102,91                     |
| Cs     | Цезий     | 55            | 132,91                     | Rn     | Радон     | 86            | 222                        |
| Cu     | Медь      | 29            | 63,54                      | Ru     | Рутений   | 44            | 101,1                      |
| Dy     | Диспрозий | 66            | 162,51                     | S      | Сера      | 16            | 32,066                     |
| Er     | Эрбий     | 68            | 167,27                     | Sb     | Сурьма    | 51            | 121,76                     |
| Eu     | Европий   | 63            | 152,0                      | Sc     | Скандий   | 21            | 44,96                      |
| F      | Фтор      | 9             | 19,0                       | Se     | Селен     | 34            | 78,96                      |
| Fe     | Железо    | 26            | 55,85                      | Si     | Кремний   | 14            | 28,09                      |
| Ga     | Галлий    | 31            | 69,72                      | Sm     | Самарий   | 62            | 150,35                     |
| Gd     | Гадолиний | 64            | 157,26                     | Sn     | Олово     | 50            | 118,70                     |
| Ge     | Германий  | 32            | 72,60                      | Sr     | Стронций  | 38            | 87,63                      |
| H      | Водород   | 1             | 1,008                      | Ta     | Тантал    | 73            | 180,95                     |
| He     | Гелий     | 2             | 4,003                      | Tb     | Тербий    | 65            | 158,93                     |
| Hf     | Гафний    | 72            | 178,5                      | Te     | Теллур    | 52            | 127,61                     |
| Hg     | Ртуть     | 80            | 200,61                     | Th     | Торий     | 90            | 232,05                     |
| Ho     | Гольмий   | 67            | 164,94                     | Ti     | Титан     | 22            | 47,90                      |
| In     | Индий     | 49            | 114,82                     | Tl     | Таллий    | 81            | 204,39                     |
| Ir     | Иридий    | 77            | 192,2                      | Tu     | Туллий    | 69            | 168,94                     |
| J      | Иод       | 53            | 126,91                     | U      | Уран      | 92            | 238,07                     |
| K      | Калий     | 19            | 39,10                      | V      | Ванадий   | 23            | 50,95                      |
| Kr     | Криптон   | 36            | 83,80                      | W      | Вольфрам  | 74            | 183,86                     |
| La     | Лантан    | 57            | 138,92                     | Xe     | Ксенон    | 54            | 131,30                     |
| Li     | Литий     | 3             | 6,94                       | Y      | Иттрий    | 39            | 88,92                      |
| Lu     | Лютеций   | 71            | 174,99                     | Yb     | Иттербий  | 70            | 173,04                     |
| Mg     | Магний    | 12            | 24,32                      | Zn     | Цинк      | 30            | 65,38                      |
| Mn     | Марганец  | 25            | 54,94                      | Zr     | Цирконий  | 40            | 91,22                      |
| Mo     | Молибден  | 42            | 95,95                      |        |           |               |                            |

<sup>1</sup> Для кислорода принята атомная масса 16,0000.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. П., Вальтер А. Ф., Вул В. М., Гутин С. С., Гольдман И. М., Закгейм Л. Н., Инге Л. Д., Кувшинский Е. В., Физика диэлектриков, под ред. А. Ф. Вальтера, Гостехиздат, 1932.
2. Андрианов К. А., Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции, Госэнергоиздат, 1961.
3. Андрианов К. А., Богородицкий Н. П., Коричный Ю. В., Пасынков В. В., Тареев Б. М. (ред.), Справочник по электротехническим материалам, т. 1 и 2, Госэнергоиздат, 1958—1960.
4. Андрианов К. А., Скипетров В. В., Синтетические жидкие диэлектрики, Госэнергоиздат, 1962.
5. Беркс Дж. Б., Шульман Дж. Г., Прогресс в области диэлектриков, перевод под ред. Д. М. Казарновского, Госэнергоиздат, т. 1, 1962; т. 2, 1963.
6. Богородицкий Н. П., Высокочастотные диэлектрики, Связьрадиоиздат, 1938.
7. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Материалы в радиоэлектронике, Госэнергоиздат, 1961.
8. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М., Электротехнические материалы, изд. 4-е, Госэнергоиздат, 1963.
9. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Электрофизические основы высокочастотной керамики, Госэнергоиздат, 1958.
10. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Активные элементы в электронике и диэлектрики, «Знание», Л., 1963.
11. Браун В., Диэлектрики, пер. А. Н. Губкина под ред. В. А. Чуенкова, Изд-во иностр. лит., 1961.
12. Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул, Изд-во Акад. наук СССР, 1955.
13. Волькенштейн М. В., Молекулы и их строение, Изд-во Акад. наук СССР, 1955.
14. Воробьев А. А., Изоляционные свойства, прочность и разрушение диэлектриков, Изд-во Сибирского отделения Акад. наук СССР, 1960.
15. Воробьев А. А., Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, Изд-во Томского ун-та, кн. 1, 1960; кн. 2, 1961.
16. Губкин А. Н., Электреты, Изд-во Акад. наук СССР, 1961.
17. Дебай П., Полярные молекулы, перевод К. Щдро, ГОНТИ, 1931.
18. Дебай П., Закк Г., Теория электрических свойств молекул, перевод под ред. Л. Э. Гуревича, ОНТИ, 1936.
19. Деккер А., Физика электротехнических материалов, перевод Б. Н. Маонашвили под ред. Б. М. Тареева, Госэнергоиздат, 1962.
20. Жданов Г. С., Физика твердого тела, Изд-во Московского ун-та, 1962.

21. За к г е й м Л. Н., Электролитические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1954.
22. З е й т ц Ф., Современная теория твердого тела, перевод под ред. Г. С. Жданова, Гостехиздат, 1949.
23. И о ф ф е А. Ф., Физика кристаллов, Госиздат, 1929.
24. И о ф ф е А. Ф., Электрические свойства твердых тел, Лениздат, 1947.
25. И о ф ф е А. Ф., Физика полупроводников, Изд-во Акад. наук СССР, 1957.
26. К а з а р н о в с к и й Д. М., Сегнетокерамические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1956.
27. Ка п ц о в Н. А., Электрические явления в газах и вакууме, Гостехиздат, 1947.
28. К е н ц и г В., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, перевод Б. Н. Мадонашвили под ред. С. В. Богданова, Изд-во иностр. лит., 1960.
29. К и т т е л ь Ч., Введение в физику твердого тела, перевод А. А. Гусева, Гостехиздат, 1957.
30. К о б е к о П. П., Аморфные вещества, Изд-во Акад. наук СССР, 1952.
31. К о р и ц к и й Ю. В., Электротехнические материалы, Госэнергоиздат, 1962.
32. К о т о н М. М., Химия органических диэлектриков, Изд-во Ленинградского политехнического ин-та имени М. И. Калинина, 1957.
33. К у з н е ц о в В. Д., Физика твердого тела, «Красное знамя», Томск, т. 1, 1937; т. 2, 1941.
34. К у з н е ц о в В. Д., Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, 1954.
35. К э д и У., Пьезоэлектричество и его практические применения, перевод Б. Н. Достовалова и В. П. Константиновой под ред. А. В. Шубникова, Изд-во иностр. лит., 1949.
36. Л е б Л., Основные процессы электрических разрядов в газах, перевод под ред. Н. А. Капцова, Гостехиздат, 1950.
37. Л е й з е р з о н М. С., Синтетическая слюда, Госэнергоиздат, 1962.
38. Л и д ь я р д А., Ионная проводимость кристаллов, перевод Б. Н. Мадонашвили под ред. В. А. Чуенкова, Изд-во иностр. лит., 1962.
39. М а з у р и н О. В., Электрические свойства стекла (область слабых полей), под ред. проф. К. С. Евстропьева, Госхимиздат, 1962.
40. М а й о ф и с И. М., Основы химии диэлектриков, «Высшая школа», 1963.
41. М и к Дж., К р э г с Дж., Электрический пробой в газах, перевод под ред. В. С. Комелькова, Изд-во иностр. лит., 1960.
42. М и х а й л о в М. М., Электроматериаловедение, Госэнергоиздат, 1953.
43. М и х а й л о в М. М., Влагопроницаемость органических диэлектриков, под ред. В. Т. Ренне, Госэнергоиздат, 1960.
44. М о т т Н., Г е р н и Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, перевод Б. И. Болтакса, Т. А. Канторовой и С. М. Рывкина под ред. А. Ф. Иоффе, Изд-во иностр. лит., 1950.
45. М э з о н У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке, перевод под ред. А. В. Шубникова и С. Н. Ржевкина, Изд-во иностр. лит., 1952.
46. П е к а р С. И., Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
47. Р е н н е В. Т., Пленочные конденсаторы с органическим синтетическим диэлектриком, Госэнергоиздат, 1963.

48. Ренне В. Т., Электрические конденсаторы, изд. 2-е, Госэнергоиздат, 1959.
49. Сканава Г. И., Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, 1949.
50. Сканава Г. И., Физика диэлектриков (область сильных полей), Физматгиз, 1958.
51. Смайс Ч. Ф., Диэлектрическая постоянная и структура молекул, перевод, редакция и дополнения Я. К. Сыркина и В. Г. Васильева, ОНТИ, 1937.
52. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Сегнетоэлектрики, В сб. «Полупроводники в науке и технике», Изд-во Акад. наук СССР, 1958, т. 2, стр. 425—462.
53. Стевелс Дж., Электрические свойства стекла, перевод Б. Н. Мацонашвили, Изд-во иностр. лит., 1961.
54. Уайтхед С., Пробой твердых диэлектриков, перевод под ред. В. Т. Ренне, Госэнергоиздат, 1957.
55. Физика диэлектриков, Труды Первой всесоюзной конференции по физике диэлектриков, Изд-во Акад. наук СССР, 1958.
56. Физика диэлектриков, Труды Второй всесоюзной конференции по физике диэлектриков, Изд-во Акад. наук СССР, 1960.
57. Флексиг В., Электропроводность неметаллических кристаллов, перевод В. И. Пружининой под ред. Ф. А. Квитнера, ОНТИ, 1936.
58. Франц В., Пробой диэлектриков, перевод Е. А. Афанасьевой под ред. В. А. Чуенкова, Изд-во иностр. лит., 1961.
59. Фрелих Г., Теория диэлектриков, Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, перевод Г. И. Сканава, Изд-во иностр. лит., 1960.
60. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд-во Акад. наук СССР, 1945.
61. Фридкин В. М., Желудев И. С., Фотоэлектреты и электрофотографический процесс, Изд-во Акад. наук СССР, 1960.
62. Хиппель А. Р., Диэлектрики и их применение, перевод под ред. Д. М. Казарновского, Госэнергоиздат, 1959.
63. A. R. von Hippel, Molecular Science and Molecular Engineering, The Massachusetts Institute of Technology, 1959.
64. Хиппель А. Р., Диэлектрики и волны, перевод под ред. Н. Г. Дроздова, Изд-во иностр. лит., 1960.
65. Шенберг Д., Сверхпроводимость, перевод с англ. Д. В. Днатроптова под ред. А. И. Шальникова, Изд-во иностр. лит., 1955.
66. Шокли В., Теория электронных полупроводников, перевод под ред. В. П. Жузе, Изд-во иностр. лит., 1953.
67. Штегер Г., Электроизоляционные материалы, перевод Р. Н. Таревой под ред. Б. М. Тареева, Госэнергоиздат, 1961.
68. Шубников А. В., Кварц и его применение, Изд-во Акад. наук СССР, 1940.
69. Шубников А. В., Пьезоэлектрические текстуры, Изд-во Акад. наук СССР, 1946.



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акцепторы 67  
Аморфные тела 8  
Анизотропные поляризуемости молекул 49  
Атомные радиусы 26
- Баркгаузена эффект 292  
Бензол 36, 195  
Ближний порядок 8  
Борна формула для диэлектрической проницаемости ионных кристаллов 202  
Бромбензол 37
- Вальдена закон для произведения электропроводности и вязкости изоляционных масел 134  
Вариконд 308  
Вода 37, 61, 62  
Водородная связь 60  
Воздуха диэлектрическая проницаемость 168  
Время релаксации для конденсатора с двуслойным диэлектриком 267  
— — зарядов, согласно максвелловской теории 326  
— — поляризации 215, 219  
Высокоэластичное состояние 94
- Газов электропроводность 104, 118  
— поляризация 157, 168  
Гетерогенные системы 211  
Гетерозаряды 320  
Гистерезис диэлектрический 281  
Гомозаряды 320
- Дальний порядок 8  
Дебай (единица электрического момента) 34  
Дебая теория дипольных потерь 241  
— — поляризации дипольных жидкостей 170  
—  $\frac{4\pi}{3}$  -катастрофа 172
- Дефекты в кристаллах 77  
— по Френкелю 77  
— — Шоттки 80  
Дипольные моменты молекул га-логеноводородов 35, 61, 62  
— — связей и групп 40  
— — хлор- и дихлорбензола 37, 38  
Дипольный момент молекулы 34, 41  
— — — в жидкости 182, 193  
Дисперсионное взаимодействие 59  
Диэлектрическая проницаемость дифференциальная 284  
— — комплексная 240  
— — максимальная 283  
— — начальная 283  
— — реверсивная 284  
Дигидрофосфат аммония 319  
Домены сегнетоэлектрические 281  
Доноры 67
- Емкость конденсатора 227, 228, 240
- Жидкостей поляризация 168—193  
— электропроводность в сильных электрических полях 122
- Зона валентная 64, 67  
— запрещенная 64, 67  
— примесная 70  
— проводимости 64, 67
- Индукционное взаимодействие 57  
Индукцированные дипольные моменты 40, 56  
Ионные радиусы 26  
Ионных кристаллов диэлектрические проницаемости 204
- Карнаубский воск 320  
Каучук синтетический бутадиеновый (СК-Б) 91  
Кварц 318  
Керамика пьезоэлектрическая 319  
— сегнетоэлектрическая 306  
— установочная 256

- Кирквуда . теория поляризации  
дипольных жидкостей 186
- Клаузиуса—Мосотти уравнение  
157, 165, 168
- Колебания акустические и оптиче-  
ские 200
- ангармонические 280
- Коула—Коула диаграммы 251
- Козрцитивное поле 282
- Коэффициент потерь 240
- Кристаллические системы 75
- Ксилол 38, 123
- Кюри—Вейсса закон для темпе-  
ратурной зависимости электри-  
ческой восприимчивости 304
- Кюри точка (температура) 281,  
304, 305
- Ланжевена функция 163
- Лапласа уравнение 178
- Лихтенекера формула 211
- Локальное поле 152
- Лорентца поле 152
- Максвелла—Вагнера потери 260
- Междоузлие 8
- Механические напряжения, дей-  
ствующие на элемент кристалла  
311
- Молекулы дипольные и неполяр-  
ные 33
- Молекулярная рефракция 158
- Нелинейности коэффициент 308
- Оделевского В. И. формула 212
- Онзагера поле полости 177
- реактивное поле 177
- теория поляризации дипольных  
жидкостей 177
- Ориентационное взаимодействие 50
- Периодическая система элементов  
Д. И. Менделеева 16, 18
- Перовскит 206, 209
- Подвижность ионов 104
- Полимеры конденсационные 92
- линейные 89
- пространственные (объемные)  
91
- Поляризация дипольно-релаксаци-  
онная 145
- ионного смещения 144
- ионно-релаксационная 144
- миграционная (междуслойная)  
260
- остаточная 146, 283
- резонансная 271
- спонтанная 146
- Поляризация удельная 157
- упруго-дипольная 145
- электронного смещения 143
- электронно-релаксационная 145
- ядерного смещения 145
- Поляризуемости атомов инертных  
газов 45
- ионов 44, 45, 47
- молекул 49, 59
- Поляризуемость 40, 42, 48
- Потери диэлектрические 232
- — релаксационные 232
- ионизационные 258
- Пьезоэлектрические кристаллы 317
- модули 312
- Пьезоэлектрический эффект об-  
ратный 310, 315
- — прямой 310, 312
- Релаксаторы 255
- Рутил 206, 207
- Сегнетова соль 278, 289, 310
- Сигети формула 204
- Спирт этиловый 62
- Среднее время оседлой жизни мо-  
лекулы 216, 244
- Сродство атома к электрону 23
- Стеклообразное состояние 93
- Структурные коэффициенты 208
- Структурный фактор 190
- Твердые неполярные диэлектрики  
193
- Температурный коэффициент ди-  
электрической проницаемости  
161
- Термодинамические переходы пер-  
вого и второго рода 299
- Титанат бария 278, 285, 293
- Ток через конденсатор с диэлек-  
триком 231
- Толуол 38, 123
- Тубандта опыт 115
- Угол диэлектрических потерь 236
- Ферми функция 327
- Фуосса и Кирквуда выражение  
для коэффициента потерь 251
- Химическая связь 25
- — в кристаллах 72
- Хунда правило 19
- Эквивалентные схемы замещения  
конденсатора с потерями 236

- Электрическое поле диполя 52, 161  
Электронная конфигурация атома  
12  
Электроотрицательность атома 23  
Электропроводность ионная 98  
— керамики 117  
— объемная 65, 98  
— поверхностная 141  
— собственная 67
- Электропроводность стекол 112  
— электронная *n*-типа или *p*-типа  
68  
— электрофоретическая 98, 133  
Энергия индуцированного диполя  
в электрическом поле 55  
— постоянного диполя в электри-  
ческом поле 54  
Эскапон 91
-

