

Поляризуемость

В электрическом поле момент молекулы равен: $\mu = \mu_{отс.поля} + \Delta\mu$

В первом приближении: $\Delta\mu_x = \alpha_{xx}\epsilon_x + \alpha_{xy}\epsilon_y + \alpha_{xz}\epsilon_z$

$$\Delta\mu_y = \alpha_{yx}\epsilon_x + \alpha_{yy}\epsilon_y + \alpha_{yz}\epsilon_z$$

$$\Delta\mu_z = \alpha_{zx}\epsilon_x + \alpha_{zy}\epsilon_y + \alpha_{zz}\epsilon_z$$

Матрица $\left\| a_{fg} \right\|$ т.е. таблица $\left\| \begin{array}{ccc} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{array} \right\|$ - тензор поляризуемости

Тензор в системе главных осей поляризуемости молекул:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{vmatrix}$$

При этом проекции на главные оси поляризуемости:

$$\Delta\mu_Y = \alpha_{YY}\varepsilon_Y$$

$$\Delta\mu_X = \alpha_{XX}\varepsilon_X$$

$$\Delta\mu_Z = \alpha_{ZZ}\varepsilon_Z$$

Средний дипольный момент:

$$\bar{\Delta\mu} = \alpha\varepsilon$$

В общем случае $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, ε_0 - напряженность статического поля

тогда $\alpha = \alpha(\nu_0)$

Размерность:

$$\{\alpha\} = \frac{\{\Delta\mu\}}{\{\varepsilon\}} = \frac{\text{заряд} \cdot \text{длина} \cdot \text{длина}^2}{\text{заряд}} = \text{длина}^3$$

Эллипсоид поляризуемости и симметрия молекулы

Для поля напряженности \mathcal{E} с модулем, равным 1, произвольно меняющимся по направлению:

$$\mathcal{E}^2 = \mathcal{E}_X^2 + \mathcal{E}_Y^2 + \mathcal{E}_Z^2 = 1$$

После подстановки выражений для проекций \mathcal{E} получаем **эллипсоид поляризуемости**

$$\frac{\Delta\mu_X^2}{\alpha_{XX}^2} + \frac{\Delta\mu_Y^2}{\alpha_{YY}^2} + \frac{\Delta\mu_Z^2}{\alpha_{ZZ}^2} = 1$$

Операция симметрии, допускаемая ядерной конфигурацией молекулы, не должна изменять ее эллипсоида поляризуемости

Энергия молекулы во внешнем электрическом поле

Энергия поворота для жесткого диполя:

$$U_r = -\mu_0 \varepsilon \cos \theta$$

где θ - угол между вектором диполя и направлением поля.

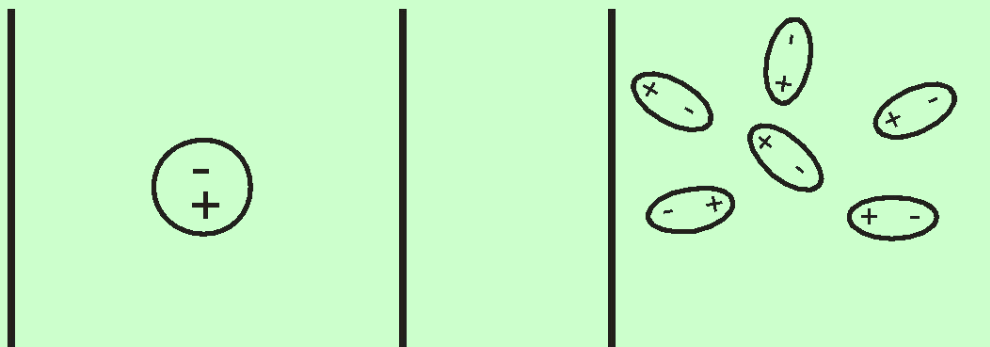
Энергия поляризации (деформации):
$$U_D = -\int_0^\varepsilon \Delta\mu d\varepsilon = -\int_0^\varepsilon \alpha_D \varepsilon d\varepsilon = -\frac{\alpha_D \varepsilon^2}{2}$$

(средняя составляющая собственных моментов направлена по полю)

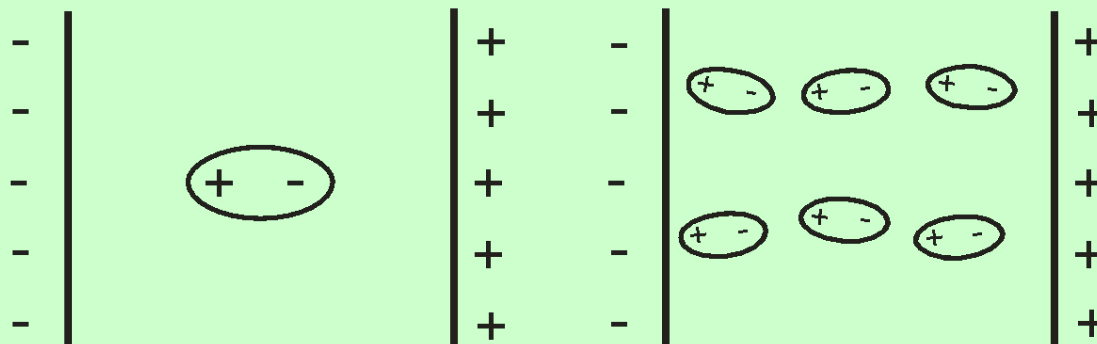
Полная энергия :
$$U_\varepsilon = U_r + U_D = -\mu_0 \varepsilon \cos \theta - \frac{\alpha_D \varepsilon^2}{2}$$

Поляризация молекул в постоянном электрическом поле

Без поля



В поле



Деформацианная

Ориентационная

Ориентационная поляризация молекулы

Основные допущения:

- 1) плотность газа настолько низка, что энергия диполь-дипольного взаимодействия мала по сравнению с тепловой энергией ($\sim kT$);
- 2) поле ε не оказывает возмущающего действия на дипольный момент молекулы;
- 3) энергия молекулы в поле ε мала по сравнению со средней тепловой энергией молекулы.

$$\text{Поляризация газа: } \bar{\mu} = \mu_0 \overline{\cos \theta} + \bar{\alpha}_D \varepsilon$$

$$\text{После усреднения: } \bar{\mu} = \frac{\mu_0^2 \varepsilon}{3kT} + \alpha_D \varepsilon = \Delta\mu$$

$$\text{Ориентационная поляризуемость молекулы: } \alpha_r = \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

$$\text{В этом случае } \Delta\mu = (\alpha_r + \alpha_D) \varepsilon = \bar{\mu}_r + \bar{\mu}_D$$

Оценка вклада $\bar{\mu}_r$ для $T = 300 \text{ K}$, $\varepsilon = 10^5 \text{ B/см}$, $\mu_0 = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

$$\frac{\bar{\mu}_r}{\mu_0} = \frac{\mu_0 \varepsilon}{3kT} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$$

Поляризация диэлектрика в переменном поле. Мольная рефракция

Диэлектрик в электрическом поле конденсатора: $E = \frac{E_0}{\epsilon} = \frac{\rho_s}{\epsilon\epsilon_0}$

Уравнение Клаузиуса-Моссотти для неполярных диэлектриков для которых $\alpha = \alpha_D$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} n\alpha, \quad \text{где } n = \frac{\rho}{M} N_A \text{ - число молекул в } 1 \text{ м}^3.$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha \quad (\text{в традиционной форме})$$

Уравнение Ланжевена-Дебая:
(для полярных диэлектриков)

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \left(\alpha_D + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

Уравнение Лоренца-Лоренца:
(для неполярных диэлектриков в переменном электрическом поле высокой частоты)

$$R_v^t = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A b$$

(b - электронная поляризуемость в переменном электрическом поле высокой частоты $= n^2(\nu)$, n - показатель преломления, при экстраполяции к n_∞ b стремится к статической электронной молярной поляризуемости α_e)

Энергия образования молекул в классической теории

Для энергии образования моля вещества из свободных атомов:

$$E_M = \Delta U_M(z, am) = \Delta U_{np.v.} + \Delta U_M(z)$$

Для энтальпий $\Delta H_M(z, am) = \Delta H_{np.v.} + \Delta H_M(z)$

Согласно классической теории:

$$\bar{\varepsilon}_M = \sum_{\mathcal{A}} \varepsilon_{\mathcal{A}} + \sum_{\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B}} \varepsilon_{\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B}} + \sum_{(\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B})'} \varepsilon_{(\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B})'} + \sum_{(\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B})''} \varepsilon_{(\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B})''} + \dots$$

Это выражение приводится к виду $\bar{\varepsilon}_M = \sum_{I,J} \sum_{uv} n_{uv}^{IJ} \varepsilon_{uv}^{IJ}$

n_{uv}^{IJ} – число связей в молекуле вида $(\mathcal{A}_I - \mathcal{A}_J)$ (где I, J отражают валентное состояние и первое окружение каждого атома); ε_{uv}^{IJ} – эффективная парциальная величина энергии образования, сопоставляемая связи этого вида.

Для моля молекул $E_M = \sum_{I,J} \sum_{uv} n_{uv}^{IJ} E_{uv}^{IJ}$ и $\Delta H_M(z, am) = \sum_{I,J} \sum_{uv} n_{uv}^{IJ} \Delta H_{uv}^{IJ}$

Энергетические состояния в квантовой механике

В приближении Борна–Оппенгеймера

$$E = E_e + E_v + E_r,$$

при этом

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

Энергия электронов в поле неподвижных ядер определяется уравнением

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Энергия колебательного движения определяется уравнением

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad \text{или} \quad [\hat{T}_v + E_e(R_1 + \dots + R_n) - E_e(R_{1e} + \dots + R_{ne})] = E_v \Psi_v$$

Энергии вращательных состояний определяются из

$$\hat{H}_r \Psi_r = E_r \Psi_r$$