Domača naloga pri predmetu
Fizika trdne snovi

POLARIZABILNOST PARAELEKTRIKA

Jernej Mazej

(Junij 2009)

Naloga (*Ashcroft&Mermin, poglavje 27, naloga 4*)**:** Do situacije, ki jo bomo obravnavali, včasih pride v čistih trdninah in tekočinah, katerih molekule imajo permanentni magnetni dipolni moment (denimo voda ali amoniak), pa tudi v trdninah kot so ionski kristali, v katerih so nekateri ioni nadomeščeni s takimi ioni, ki imajo stalen dipolni moment (npr. OH^- in KCl).

a) Električno polje skuša obrniti molekule vzdolž svoje smeri, medtem ko jih termične fluktuacije silijo k razurejanju. S pomočjo ravnovesne statistične mehanike zapiši verjetnost, da dipol tvori kot med θ in $\theta + d\,\theta$ glede na zunanje polje. Če je takih dipolov N in ima vsak od njih dipolni moment p, potem pokaži, da je v termičnem ravnovesju njihov skupni dipolni moment enak

$$Np\langle\cos\theta\rangle = NpL\left(\frac{pE}{k_B T}\right),$$

kjer je $L(x)$, »Langevinova funkcija«, podana z izrazom $L(x) = \coth(x) - 1/x$.

b) Tipični dipolni momenti so reda velikosti 1 Debyjeve enote (= $3{,}338\cdot 10^{-30}$ As m). Pokaži, da lahko pri električnem polju reda velikosti 10^4 V/cm in sobni temperaturi zapišemo polarizabilnost α kot

$$\alpha = p^2/3k_B T.$$

a) Električni dipol z dipolnim momentom p ima v zunanjem električnem polju z jakostjo E energijo

$\varepsilon = -pE\cos\theta,$ [*]

če je θ kot med dipolom in smerjo polja. Vzorec N dipolov ima skupni dipolni moment

$$\sum_{i=1}^{N} p_i \cos\theta_i = p \cdot \sum_{i=1}^{N} \cos\theta_i = Np\langle\cos\theta\rangle ,$$

kjer smo najprej upoštevali, da je velikost dipolnega momenta za vse dipole enaka, izraz pa smo potem zapisali s pomočjo ansambelskega povprečja $\cos\theta$. Da pridemo do rezultata prvega dela naloge, moramo le izračunati to povprečje. Pa začnimo.

V izotropnem primeru (ob odsotnosti zunanjega električnega polja), ko bi bile vse smeri med sabo popolnoma enakovredne, bi bila verjetnost dP, da dipol s poljubno izbrano osjo tvori kot med θ in $\theta + d\theta$, preprosto sorazmerna $\sin\theta\, d\theta$. Ker v našem primeru imamo zunanje polje in različnim orientacijam glede na smer polja pripada različna energija ($\varepsilon = pE\cos\theta$), pa je treba verjetnosti posameznih orientacij obtežiti z Boltzmannovim eksponentnim faktorjem:

$dP \quad \alpha \quad \sin\theta\, d\theta \cdot \exp[-\varepsilon/kT],$

ali drugače zapisano:

$dP \quad \alpha \quad d(\cos\theta) \cdot \exp[-\varepsilon/kT].$

Kot smo že navajeni iz statistične fizike, moramo pri računanju povprečja naše količine $\cos\theta$ seštevati vrednosti $\cos\theta$ s pripadajočimi verjetnostmi po celotnem faznem prostoru (po vseh možnih orientacijah dipola, od $\cos\theta = -1$ do $\cos\theta = 1$), poskrbeti pa tudi za pravilno normalizacijo. Konkretneje povedano, treba je izvrednotiti izraz:

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\int_{-1}^{1} \cos\theta \cdot \exp(-\varepsilon/kT) \cdot d(\cos\theta)}{\int_{-1}^{1} \exp(-\varepsilon/kT) \cdot d(\cos\theta)}$$

Vstavimo v to še izraz za energijo [*]

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\int_{-1}^{1} \cos\theta \cdot \exp(pE\cos\theta/kT) \cdot d(\cos\theta)}{\int_{-1}^{1} \exp(pE\cos\theta) \cdot d(\cos\theta)}$$

Integral v imenovalcu je tipa $\int e^{\kappa x}dx$ in lahko izračunljiv, v števcu pa imamo $\int xe^{\kappa x}dx,$ ki ga prav tako hitro uženemo. Pišimo torej $pE/kT = \kappa$ in $\cos\theta = x$, pa dobimo za imenovalec:

$$\int_{-1}^{1} e^{\kappa x}dx = \tfrac{1}{\kappa} \cdot e^{\kappa x}\Big|_{-1}^{1} = \tfrac{1}{\kappa}(e^{\kappa x} - e^{-\kappa x})$$

in podobno še za števec (enkrat *per partes*):

$$\int_{-1}^{1} xe^{\kappa x}dx = \tfrac{1}{\kappa^2}\int_{-\kappa}^{\kappa}(\kappa x)e^{\kappa x}d(\kappa x) = \tfrac{1}{\kappa^2}\int_{-\kappa}^{\kappa}(t)(e^t dt) = \tfrac{1}{\kappa^2}\left[te^t\Big|_{-\kappa}^{\kappa} - \int_{-\kappa}^{\kappa}(e^t dt)\right] =$$

$$= \tfrac{1}{\kappa^2}(\kappa e^{\kappa} - \kappa e^{-\kappa} + e^{-\kappa} - e^{\kappa})$$

Sestavimo oboje in dobimo:

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\tfrac{1}{\kappa^2}(\kappa e^{\kappa} - \kappa e^{-\kappa} + e^{-\kappa} - e^{\kappa})}{\tfrac{1}{\kappa}(e^{\kappa} - e^{-\kappa})} .$$

Števec in imenovalec pomnožimo s κ ter zmnožimo in prerazporedimo člene v števcu:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{(e^{\kappa} - e^{-\kappa}) - \frac{1}{\kappa}(e^{\kappa} - e^{-\kappa})}{(e^{\kappa} - e^{-\kappa})} = \frac{(e^{\kappa} - e^{-\kappa})}{(e^{\kappa} - e^{-\kappa})} - \frac{1}{\kappa} = cth(\kappa) - \frac{1}{\kappa} \equiv L(\kappa).$$

V končnem rezultatu za povprečno vrednost $\cos\theta$ smo prepoznali Langevinovo funkcijo spremenljivke $\kappa = pE/kT$. Upoštevamo to izražavo za κ v končni enačbi za $\langle \cos\theta \rangle$ in pomnožimo to enakost še z Np, pa dobimo natanko zvezo, ki smo jo želeli izpeljati:

$$Np\langle \cos\theta \rangle = NpL\left(\frac{pE}{k_B T}\right).$$

b) Polarizabilnost (*v našem primeru orientacijska polarizabilnost*) α je kvocient med v polju induciranim dipolnim momentom in jakostjo električnega polja, ki to orientacijsko polarizacijo povzroča. Gre za mikroskopsko količino, vezano na posamezne molekule; v našem primeru imamo permanentne dipole in zanimal nas bo predvsem tisti prispevek k polarizabilnosti, ki nastane preprosto zaradi obračanja teh stalnih dipolov v smeri močnega zunanjega polja, lokalne variacije polja pa zaradi prerazporejanja elektronskega naboja znotraj molekul pa bomo odmislili.

Povprečni dipolni moment na molekulo je

$$p\langle \cos\theta \rangle ,$$

od tod pa torej lahko dobimo polarizabilnost α, če izračunamo razmerje:

$$\alpha = \frac{p\langle \cos\theta \rangle}{E} = \frac{pL\left(\frac{pE}{k_B T}\right)}{E}.$$

Če želimo najti enostavno obliko izraza za polarizabilnost, je treba Langevinovo funkcijo pač razviti. V kakšnem režimu razvijamo, ugotovimo iz podatkov naloge: električna poljska jakost $E = 10^4$ V/cm, dipolni moment $p \approx 3\cdot 10^{-30}$ As m ter sobna temperatura $T \approx 300$ K nam da za argument Langevinove funkcije:

$$pE/kT \approx \frac{3\cdot 10^{-30}\ \text{As m} \cdot 10^{6}\ \text{V/m}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \text{J/K}\cdot 300\ \text{K}} \approx 7 \cdot 10^{-4};$$

kar je majhno, zato bomo razvijali okrog ničle po nizkih potencah.

Funkcijo hiperbolični kotangens (ki je sestavni del Langevinove funkcije) lahko za majhne argumente razvijemo po Taylorju takole:

$$\text{cth}(x) = 1/x + x/3 + \mathcal{O}(x^2).$$

dlje v razvoju ne bomo šli, saj nas zanima le prvi red. Takoj opazimo, da se člen $1/x$, ki smo ga pridelali z razvojem, odšteje s preostalim členom oblike $1/x$, ki poleg $\text{cth}(x)$ sestavlja Langevinovo funkcijo.

Povzamemo:

$$\alpha = \frac{p}{E}\cdot L\left(\tfrac{pE}{k_B T}\right) \approx \frac{p}{E}\cdot \tfrac{1}{3}\left(\tfrac{pE}{k_B T}\right)$$

$$\alpha = \frac{p^2}{3k_B T}.$$