

Wykład 9

Dielektryki

Pole elektryczne w dowolnym ośrodku opisuje się, jak wiadomo z kursu elektrodynamiki, trzema wektorami \vec{E} , \vec{D} i \vec{P} , między którymi istnieje związek

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t) . \quad (9.1a)$$

W równaniu (9.1a) wektor \vec{P} jest *wektorem polaryzacji elektrycznej próbki*. Wektor ten równa się wypadkowemu momentowi dipolowemu objętości V podzielonemu przez V .

W przypadku izotropowych ośrodków, albo kryształów symetrii regularnej, między wektorami \vec{P} i \vec{E} istnieje związek

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(t) . \quad (9.1b)$$

Wielkość $\chi(\omega)$ nosi nazwę *podatności elektrycznej* i w ogólnym przypadku, gdy na próbkę działa zmienne pole elektryczne o częstotliwości ω podatność elektryczna jest funkcją częstotliwości ω .

Po podstawieniu (9.1b) do (9.1a) otrzymujemy

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}(t) . \quad (9.1c)$$

Wielkość

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (9.1d)$$

nosi nazwę *przenikalności elektrycznej*.

Równoważną i często bardziej użyteczną reprezentacją można otrzymać wprowadzając zamiast wektorów $\vec{E}(t)$, $\vec{D}(t)$ i $\vec{P}(t)$ wektory

$$\vec{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(t) \cdot e^{i\omega t} dt , \quad (9.2a)$$

$$\vec{D}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(t) \cdot e^{i\omega t} dt , \quad (9.2b)$$

$$\vec{P}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{P}(t) \cdot e^{i\omega t} dt . \quad (9.2c)$$

Ze wzoru (9.1a) wynika, że między wektorami $\vec{E}(\omega)$, $\vec{D}(\omega)$ i $\vec{P}(\omega)$ istnieje podobny związek

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}(\omega) . \quad (9.3a)$$

Natomiast ze wzoru (9.1b) natychmiast otrzymujemy

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) . \quad (9.3b)$$

Po podstawieniu (9.3b) do wzoru (9.3a) mamy

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}(\omega) . \quad (9.3c)$$

Polaryzacja dielektryka, określona przez wektor $\vec{P}(t)$ albo wektor $\vec{P}(\omega)$, może powstać wskutek jednego z trzech podstawowych mechanizmów polaryzacji: *polaryzacji elektronowej*, *polaryzacji jonowej* i *polaryzacji orientacyjnej*.

Polaryzacja elektronowa (atomowa)

Polaryzacja elektronowa albo atomowa polega na tym, że w polu elektrycznym zachodzi przesunięcie powłok elektronowych, wskutek czego "środek ciężkości" ładunku ujemnego elektronów nie pokrywa się z położeniem jądra atomowego naładowanego dodatnie i w atomie powstaje elektryczny moment dipolowy. Polaryzowalność elektronową rozważmy zakładając, że elektron w polu elektrycznym zachowuje się jak oscylator harmoniczny

$$\ddot{\vec{u}} + \gamma \dot{\vec{u}} + \omega_0^2 \vec{u} = \frac{e}{m} \vec{E}(t) . \quad (9.4)$$

Tu \vec{u} określa wychylenie elektronu z położenia równowagi; ω_0 - częstotliwość drgań własnych oscylatora; γ - stała tłumienia, opisująca skończony czas życia drgań normalnych elektronu. We wzorze (9.4) pole \vec{E} to jest tak zwane *lokalne pole*. Pole lokalne nie pokrywa się z zewnętrznym polem elektrycznym, ponieważ zawiera dodatkowe pole pochodzące od indukowanych w ciele dipoli elektrycznych.

Wprowadźmy zamiast wychylenia $\vec{u}(t)$ wielkość $\vec{u}(\omega)$

$$\bar{u}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{u}(t) \cdot e^{i\omega t} dt , \quad (9.5)$$

$$\bar{u}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{u}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega . \quad (9.6)$$

Łatwo widzieć, że

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\bar{u}}(t) \cdot e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} du = -i\omega \cdot \bar{u}(\omega) , \quad (9.7)$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ddot{\bar{u}}(t) \cdot e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\dot{u} = -i\omega \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\bar{u}}(t) \cdot e^{i\omega t} dt = -\omega^2 \cdot \bar{u}(\omega) . \quad (9.8)$$

Korzystając ze wzorów (9.5), (9.7) i (9.8), wzór (9.4) możemy zapisać w postaci

$$\bar{u}(\omega)(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma) = \frac{e}{m} \bar{E}(\omega) . \quad (9.9)$$

Ze wzoru (9.9) wynika, że

$$\bar{u}(\omega) = \frac{(e/m)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \cdot \bar{E}(\omega) . \quad (9.10)$$

Wychylenie elektronu z położenia równowagi powoduje powstanie momentu dipolowego

$$\bar{p}(t) = e \cdot \bar{u}(t) , \quad (9.11a)$$

$$\bar{p}(\omega) = e \cdot \bar{u}(\omega) . \quad (9.11b)$$

Po podstawieniu (9.10) do wzoru (9.11b) otrzymujemy

$$\bar{p}(\omega) = \alpha_{el}(\omega) \cdot \bar{E}(\omega) . \quad (9.12)$$

Tu

$$\alpha_{el}(\omega) = \frac{(e^2/m)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (9.13)$$

nosi nazwę *polaryzowalności elektronowej*.

Ze wzoru (9.13) widać, że polaryzowalność elektronowa silnie zależy od ω i osiąga maksimum gdy $\omega = \omega_0$ (rezonans). Polaryzowalność elektronową możemy podzielić na część rzeczywistą i część urojoną

$$\alpha_{el}(\omega) = \alpha'_{el}(\omega) + i\alpha''_{el}(\omega) , \quad (9.14)$$

gdzie

$$\alpha'_{el}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} , \quad (9.15a)$$

$$\alpha''_{el}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} . \quad (9.15b)$$

Można udowodnić, że rzeczywista część polaryzowalności $\alpha'_{el}(\omega)$ jest odpowiedzialna za dyspersję światła w ośrodku. Natomiast część urojona polaryzowalności $\alpha''_{el}(\omega)$ określa absorpcję światła w ciele.

Polaryzacja jonowa

Polaryzacja jonowa jest związana z przesunięciem w różne strony jonów dodatnich i ujemnych w polu elektrycznym, wskutek czego w sieci krystalicznej powstaje elektryczny moment dipolowy. Mechanizm polaryzowalności jonowej jest podobny do mechanizmu polaryzowalności elektronowej i może być rozważany na podstawie równania (9.4). W tym przybliżeniu polaryzowalność jonową określa wzór podobny do wzoru (9.14)

$$\alpha_{jon}(\omega) = \alpha'_{jon}(\omega) + i\alpha''_{jon}(\omega) , \quad (9.16)$$

gdzie

$$\alpha'_{jon}(\omega) = \frac{q^2}{\mu} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} , \quad (9.17a)$$

$$\alpha''_{jon}(\omega) = \frac{q^2}{\mu} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} . \quad (9.17b)$$

Tu q - ładunek jonów; $\mu = m_+ m_- / (m_+ + m_-)$, gdzie m_{\pm} - masy dodatnie i ujemnie naładowanych jonów.

Polaryzacja orientacyjna (dipolowa)

Polaryzacja orientacyjna jest związana z uporządkowaniem w polu elektrycznym kierunków momentów dipolowych drobin, mających trwałe momenty dipolowe \vec{p}_0 . W polu elektrycznym \vec{E} energia momentu dipolowego \vec{p}_0 wynosi

$$E(\theta) = -\vec{p}_0 \cdot \vec{E} = -p_0 E \cdot \cos \theta . \quad (9.18)$$

Tu θ - kąt między wektorem \vec{p}_0 i polem elektrycznym \vec{E} .

Prawdopodobieństwo tego, że dipol będzie miał kąt θ , określa rozkład Boltzmann

$$P(\theta) = \frac{e^{-E(\theta)/kT}}{Z} . \quad (9.19)$$

Gdzie suma statystyczna Z jest równa

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{(p_0 E / kT) \cos \theta} \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2y} \int_{-y}^y e^x dx = \frac{\sinh y}{y} . \quad (9.20)$$

Tu oznaczyliśmy przez $x = (p_0 E / kT) \cdot \cos \theta$ i $y = p_0 E / kT$ i skorzystaliśmy ze wzoru

$$\int_{-y}^y e^x dx = e^y - e^{-y} = 2 \cdot \sinh y .$$

Biorąc pod uwagę (9.18) - (9.20) dla średniej składowej momentu dipolowego w kierunku pola elektrycznego \vec{E} otrzymujemy

$$\langle p_{0E} \rangle = p_0 \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos \theta \cdot P(\theta) \sin \theta \cdot d\theta = \frac{p_0}{2} \cdot \frac{1}{y \cdot \sinh y} \int_{-y}^y x e^x dx = p_0 \cdot L(y) . \quad (9.21)$$

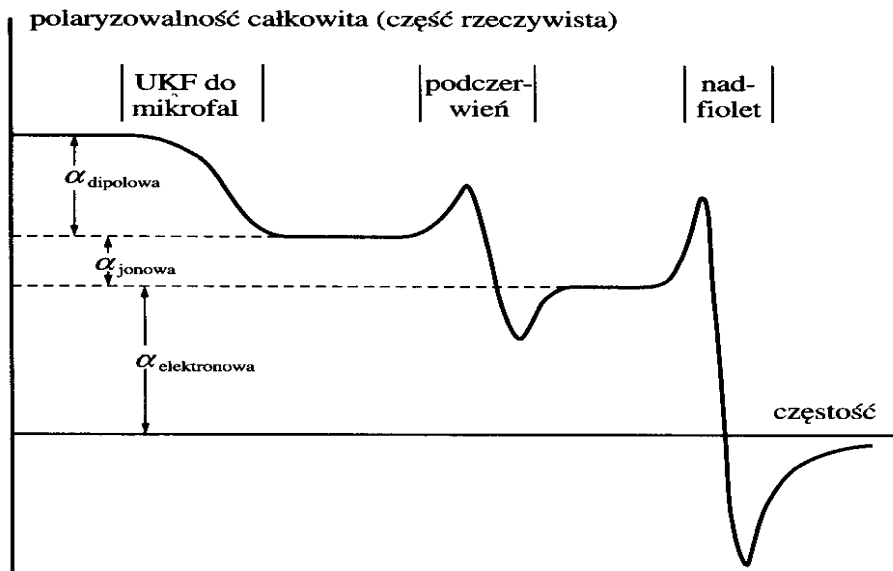
Przy wyprowadzeniu (9.21) skorzystaliśmy ze wzoru

$$\int_{-y}^y x e^x dx = e^y (y-1) - e^{-y} (-y-1) = 2y \cdot \sinh y \cdot \left(\operatorname{ctgh} y - \frac{1}{y} \right) = 2y \cdot \sinh y \cdot L(y) ,$$

gdzie funkcja $L(y)$

$$L(y) = \left(\operatorname{ctgh} y - \frac{1}{y} \right) \quad (9.22)$$

nosi nazwę *funkcji Langevina*.



Rys.9.1. Zależność $\alpha(\omega)$

Jeżeli pole elektryczne jest na tyle słabe, że $y \ll 1$, wtedy korzystając z rozwinięcia (

$\operatorname{ctgh} y = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \dots$) ze wzoru (9.21) otrzymujemy

$$\langle p_{0E} \rangle = \frac{p_0^2}{3kT} E = \alpha_{dip} E \quad (9.23)$$

Skąd dla polaryzowalności dipolowej mamy

$$\alpha_{dip} = \frac{P_0^2}{3kT} . \quad (9.24)$$

Całkowita polaryzowalność $\alpha(\omega)$ próbki jest sumą elektronowej, jonowej i dipolowej (orientacyjnej) polaryzowalności

$$\alpha(\omega) = \alpha_{el}(\omega) + \alpha_{jon}(\omega) + \alpha_{dip} . \quad (9.25)$$

Zależność polaryzowalności całkowitej próbki od częstotliwości przyłożonego pola elektrycznego ma kształt podobny do kształtu przedstawionego na rys.9.1.

W obszarze wysokich częstotliwości (widzialny świat i nadfiolet) w polaryzowalności dominuje polaryzowalność elektronowa. Polaryzowalność jonowa zaczyna odgrywać rolę w polach z obszaru mikrofalowego i podczerwieni. W polach o małej częstotliwości występują wszystkie typy polaryzowalności.

Polarytony. Zależność Lyddane'a - Sachsa - Tellera. Polarony

Z istnienia zjawiska polaryzacji wynika, że pole deformacji kryształu oraz pole elektryczne (elektromagnetyczne) wywołujące te deformacje są zawsze powiązane między sobą. Jeśli pole elektryczne powodujące polaryzację ciała jest polem fali elektromagnetycznej, to kwant pola oddziaływania pola fotonów z polem fononów nazywa się *polarytonem*. Rozważmy zależności dyspersyjne tych kwazicząstek, czyli polarytonów. Najpierw rozważmy podłużne i poprzeczne mody drgań normalnych o częstości ω . Zamiast rozważania fal określających wychylenia $\vec{u}_s(t)$ atomów w sieci krystalicznej, będziemy rozważali fale, określające zmiany polaryzacji, ponieważ polaryzacja jest wprost proporcjonalna do wychylenia dodatniego ładunku (jonu) względem położenia ładunku ujemnego ($\vec{P} = Nq\vec{u}$)

$$P_x = P_{x0} \exp[-i(\omega t - qx)] , \quad (9.26)$$

$$P_u = P_{y0} \exp[-i(\omega t - qx)] . \quad (9.27)$$

Fala (9.26) odpowiada fali podłużnej, natomiast fala (9.27) - fali poprzecznej. Łatwo sprawdzić, że dla fali podłużnej ($\vec{P}_L \equiv P_x \cdot \vec{e}_x$) są słuszne związki

$$\text{rot}\vec{P}_L = 0 , \quad \text{div}\vec{P}_L \neq 0 . \quad (9.28)$$

Dla fali poprzecznej ($\vec{P}_T \equiv P_y \cdot \vec{e}_y$) są słuszne związki odwrotne

$$\operatorname{rot} \vec{P}_T = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & P_{y0} e^{-i(\omega t - qx)} & 0 \end{vmatrix} = iq P_{y0} e^{-i(\omega t - qx)} \cdot \vec{e}_z \neq 0, \quad (9.29a)$$

$$\operatorname{div} \vec{P}_T = 0. \quad (9.29b)$$

W dielektryku, gdy nie istnieją ładunki swobodne, z równania Maxwella wynika, że

$$\operatorname{div} \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \cdot \operatorname{div} \vec{E} = \varepsilon(\omega) \frac{\operatorname{div} \vec{P}}{\varepsilon(\omega) - 1} = \rho = 0. \quad (9.30)$$

Zgodnie z warunkiem (9.28) z równania (9.30) wynika, że fala polaryzacyjna podłużna może istnieć w dielektryku tylko wtedy, gdy

$$\varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon(\omega_L) = 0. \quad (9.31)$$

Uwzględniając (9.31), dla tych fal podłużnych otrzymujemy ze wzoru (9.30) dodatkowy warunek

$$\vec{E}_L = -\frac{\vec{P}_L}{\varepsilon_0} = \frac{P_{x0}}{\varepsilon_0} \exp[-i(\omega t - qx + \pi)]. \quad (9.32)$$

A zatem wektory pola elektrycznego i polaryzacji są dokładnie w przeciwfazie.

Dla fali poprzecznej musimy rozważyć układ równań Maxwella zakładając, że dla dielektryka $\mu = 1$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \dot{\vec{H}}, \quad (9.33)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \dot{\vec{D}}. \quad (9.34)$$

Biorąc pod uwagę, iż

$$\vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0 [\varepsilon(\omega) - 1]} \vec{P}, \quad \vec{D} = \frac{\varepsilon(\omega)}{[\varepsilon(\omega) - 1]} \vec{P},$$

oraz wzór (9.29a), ze wzorów (9.33) i (9.34) otrzymujemy

$$\frac{iqP_{y0}}{\varepsilon_0[\varepsilon(\omega)-1]} e^{-i(\omega t - qx)} = -\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} , \quad (9.35a)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -\frac{\partial H_z}{\partial x} = -\frac{i\omega\varepsilon(\omega)P_{y0}}{\varepsilon(\omega)-1} e^{-i(\omega t - qx)} . \quad (9.35b)$$

W równaniu (9.36) uwzględniliśmy, że fali świetlne są falami poprzecznymi ($\partial H_x / \partial z = 0$, ponieważ $H_x = 0$). Zakładając, że

$$H_z = H_{z0} \exp[-i(\omega t - qx)] , \quad (9.36)$$

z układu równań (9.35) otrzymujemy

$$\frac{qP_{y0}}{\varepsilon_0\mu_0[\varepsilon(\omega)-1]} - \omega H_{z0} = 0 , \quad (9.37a)$$

$$-\frac{\omega\varepsilon(\omega)P_{y0}}{\varepsilon(\omega)-1} + qH_{z0} = 0 . \quad (9.37b)$$

Układ równań (9.37) ma rozwiązanie, gdy

$$\begin{vmatrix} \frac{qc^2}{\varepsilon(\omega)-1} & -\omega \\ -\frac{\omega\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)-1} & q \end{vmatrix} = \frac{1}{\varepsilon(\omega)-1} [q^2c^2 - \omega^2\varepsilon(\omega)] = 0 . \quad (9.38)$$

Tu uwzględniliśmy, że $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ jest prędkość światła w próżni.

Ze wzoru (9.38) wynika następująca zależność dyspersyjna dla polarytonów

$$\omega^2(q) = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} c^2 q^2 . \quad (9.39)$$

Rozważmy teraz polaryzację jonową bez tłumienia ($\gamma = 0$). Wtedy zgodnie z (9.17)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + N\alpha_{el}(\omega) = 1 + \frac{N(q^2/\mu)}{\omega_T^2 - \omega^2} , \quad (9.40)$$

gdzie N oznacza liczbę par jonów o ładunku q w jednostce objętości i $\omega_T \equiv \omega_0$ jest częstotliwością własną oscylatora harmonicznego o masie zredukowanej μ .

Wzór (9.40) możemy uogólnić, wprowadzając pojęcie wysokoczęstotliwościowej granicy $\varepsilon(\infty)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{N(q^2 / \mu)}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (9.41)$$

Po wprowadzeniu statycznej przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon_{st} \equiv \varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{N(q^2 / \mu)}{\omega_T^2}, \quad (9.42)$$

równanie (9.41) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon(\infty) + [\varepsilon_{st} - \varepsilon(\infty)] \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \frac{\varepsilon_{st} \omega_T^2 - \varepsilon(\infty) \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = \varepsilon(\infty) \frac{[\varepsilon_{st} / \varepsilon(\infty)] \omega_T^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (9.43)$$

Biorąc pod uwagę wzór (9.31) ($\varepsilon(\omega_L) = 0$) ze wzoru (9.43) otrzymujemy

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_{st}}{\varepsilon(\infty)} > 1. \quad (9.44)$$

Wzór (9.44) nosi nazwę *zależności Lyddane'a - Sachsa - Tellera*. Z uwzględnieniem zależności Lyddane'a - Sachsa - Tellera wzór (9.43) możemy zapisać w postaci

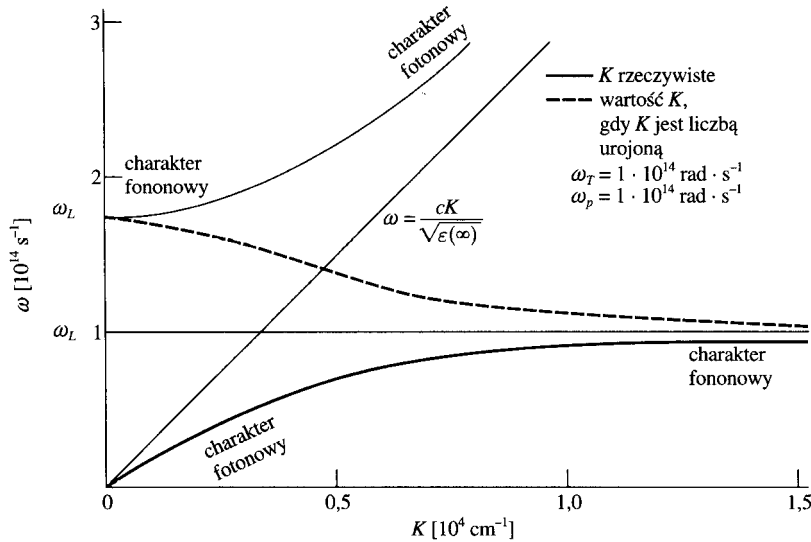
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (9.45)$$

Zgodnie ze wzorem (9.39) ujemnym wartościom przenikalności elektrycznej $\varepsilon(\omega)$ odpowiadają urojone częstotliwości, a to oznacza, że dla tych częstotliwości $\exp(-i\omega t)$ przechodzi w $\exp(-\Omega t)$. A zatem fali polaryzacyjne (polarytony) dla których $\omega_L \geq \omega \geq \omega_T$ szybko zanikają i nie mogą rozprzestrzeniać się w kryształach.

Po podstawieniu (9.45) do zależności dyspersyjnej (9.39) otrzymujemy

$$\omega^4 - \omega^2(\omega_L^2 + \Omega^2) + \Omega^2\omega_T^2 = 0, \quad (9.46)$$

gdzie przez Ω oznaczyliśmy $\Omega = cq / \sqrt{\epsilon(\infty)}$.



Rys.9.2. Zależności dyspersyjne polarytonów

Korzystając z zależności Lyddane'a - Sachsa - Tellera wzór (9.46) możemy zapisać w postaci

$$\left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^4 - \left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2 \left[\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon(\infty)} + \alpha^2\right] + \alpha^2 = 0, \quad (9.47)$$

gdzie $\alpha = \Omega / \omega_T = cq / \omega_T \sqrt{\epsilon(\infty)}$.

Rozwiązanie równania (9.47) określa dwie gałęzi dyspersyjne polarytonów

$$\omega_1^2(q) = \frac{\omega_T^2}{2} \left[\left(\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon(\infty)} + \alpha^2 \right) + \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon(\infty)} + \alpha^2 \right)^2 - 4\alpha^2} \right], \quad (9.48a)$$

$$\omega_2^2(q) = \frac{\omega_T^2}{2} \left[\left(\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon(\infty)} + \alpha^2 \right) - \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{st}}{\epsilon(\infty)} + \alpha^2 \right)^2 - 4\alpha^2} \right]. \quad (9.48b)$$

Z zależności dyspersyjnych (9.48) wynika, że

$$\omega_1(0) = \omega_L, \quad \omega_1(q \rightarrow \infty) \rightarrow \Omega = cq / \sqrt{\epsilon(\infty)}, \quad (9.49a)$$

$$\omega_2(0) = 0, \quad \omega_2(q \rightarrow \infty) \rightarrow \omega_T. \quad (9.49b)$$

Dyspersyjne zależności polarytonów określone wzorami (9.48) są przedstawione na rys.9.2.

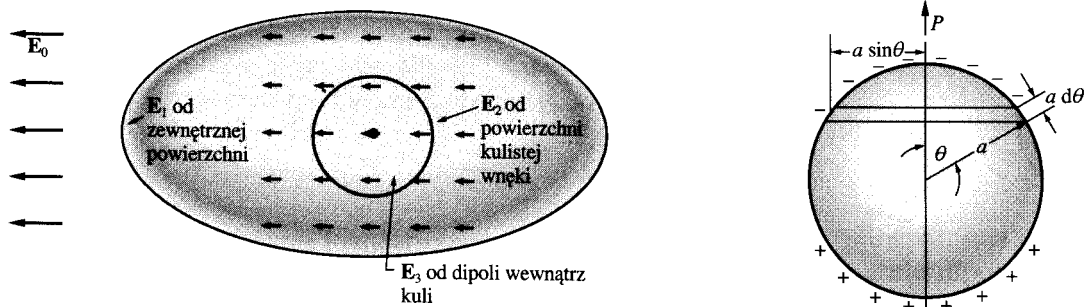
Polarytony są modami drgań sieci krystalicznej i mogą być badane za pomocą rozpraszania ramanowskiego.

Jeśli pole elektryczne powodujące polaryzację ciała jest polem poruszającego się w kryształ elektronu, to kwant pola oddziaływania pola elektromagnetycznego z polem fononów nazywa się *polaronem*. Polarony powstają głównie w dielektrykach jonowych i charakterystyczną cechą polaronów jest zwiększenie masy efektywnej elektronu, co można zaobserwować za pomocą rezonansu cyklotronowego. Zwiększenie masy efektywnej elektronu wskutek polaryzacji kryształu jest związane z tym, że elektron jakby "pociąga" za sobą spolaryzowane ciężkie rdzenie dodatnie naładowanych jonów.

Pole lokalne. Wzór Clausiusa-Mossotiego

Pole elektryczne wewnątrz próbki składa się z pola zewnętrznego \vec{E}_0 oraz z pola elektrycznego wytworzonego przez dipole elektryczne, które powstają wskutek polaryzacji próbki. Źródłem pola elektrycznego, związanego z polaryzacją próbki, są: 1) ładunki elektryczne znajdujące się na powierzchni próbki; 2) ładunki elektryczne znajdujące się wewnątrz próbki.

Pole ładunków powierzchniowych zależy od kształtu próbki i często to pole włącza się do pola zewnętrznego \vec{E}_0 . Dla obliczenia pola elektrycznego pochodzącego od ładunków indukowanych wewnątrz próbki stosują metodę zaproponowaną przez Lorentza: dookoła punktu, w którym chcemy obliczyć pole indukowane wycinamy wnękę kulistą (rys.9.3). Z zasady superpozycji pól wynika, że pole elektryczne w wybranym punkcie składa się z pola dipoli znajdujących się wewnątrz wnęki (\vec{E}_1) oraz z pola \vec{E}_L , pochodzącego od ładunków znajdujących się na powierzchni pomyślanej wnęki (rys. 9.3).



Rys.9.3. Model półmakroskopowej wnęki w dielektryku spolaryzowanym

Lorentz zakładał, że pole \vec{E}_1 od dipoli znajdujących się wewnątrz wnęki równe zero. Pole \vec{E}_L , które nosi nazwę *polo Lorentza*, obliczamy w następujący sposób (rys.9.3). Niech θ oznacza kąt biegunowy w stosunku do osi zgodnej z kierunkiem wektora polaryzacji \vec{P} . Wtedy gęstość ładunku powierzchniowego wnęki jest równa $(P \cdot \cos \theta)$. Zgodnie z prawem Coulomba każdy element powierzchni ds wytwarza wewnątrz wnęki o promieniu a pole o natężeniu

$$dE_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P \cos \theta}{a^2} ds \quad (9.50)$$

Pole powierzchni ds o kształcie pierścienia (rys.9.3) możemy wyrazić wzorem

$$ds = (2\pi a \sin \theta) \cdot (a \cdot d\theta) \quad (9.51)$$

Ładunek elektryczny na tym pierścieniu jest równy

$$dQ = (2\pi a \sin \theta) \cdot (a \cdot d\theta) \cdot P \cos \theta = P \cdot 2\pi a^2 \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (9.52)$$

Składowe pola Lorentza $d\vec{E}_L$, prostopadłe do wektora polaryzacji, a pochodzące od elementów pierścienia ds symetrycznie rozłożonych względem osi wnęki znoszą się. A zatem pole Lorentza od pierścienia wynosi

$$dE_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dQ}{a^2} \cdot \cos \theta = \frac{P}{2\epsilon_0} \cdot \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \quad (9.53)$$

Wypadkowe pole Lorentza, więc równa się

$$\vec{E}_L = \frac{\vec{P}}{2\epsilon_0} \cdot \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \cdot d\theta = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (9.54)$$

Z uwzględnieniem (9.54) pole elektryczne w dielektryku możemy zapisać w postaci

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_L = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} . \quad (9.55)$$

Tu w pole zewnętrzne \vec{E}_0 włączyliśmy też pole depolaryzacji od powierzchniowych ładunków.

Ponieważ

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_0 = \sum_j N_j \alpha_j \vec{E} . \quad (9.56)$$

gdzie N_j oznacza koncentrację, a α_j - polaryzowalność atomów rodzaju j , biorąc pod uwagę wzór (9.55), otrzymujemy

$$\vec{P} = \sum_j N_j \alpha_j \vec{E} = \sum_j N_j \alpha_j \left(\vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right) . \quad (9.57)$$

Skąd

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E_0} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{\epsilon_0 - \frac{1}{3} \sum_j N_j \alpha_j} , \quad (9.58)$$

albo

$$\sum_j N_j \alpha_j = \frac{\chi \epsilon_0}{1 + \frac{1}{3} \chi} . \quad (9.59)$$

Biorąc pod uwagę, iż $\chi = \epsilon - 1$, ze wzoru (9.59) znajdujemy wzór, który nosi nazwę wzoru *Claussiusa - Mossottiego*

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} . \quad (9.60)$$

Wzór Claissiusa - Mossottiego ma dość ograniczoną stosowalność, ponieważ wiele materiałów nie spełnia założeń, przy których został wyprowadzony. Pozwala on jednak ocenić z grubsza polarizowalności atomowe, jeżeli wiadoma jest przenikalność elektryczna.

Katastrofa Mossottiego

W przypadku jednego rodzaju atomów ze wzoru (9.59) otrzymujemy

$$\chi = \frac{\frac{N\alpha}{\epsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}} . \quad (9.61)$$

Ograniczając się do polaryzacji dipolowej, dla której

$$\alpha_{dip} = \frac{p_0^2}{3kT} \quad (9.24)$$

i oznaczając

$$T_C = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{dip} T = \frac{Np_0^2}{9\epsilon_0 k} , \quad (9.62)$$

zapiszmy wzór (9.61) w postaci

$$\chi = \frac{\frac{3T_C}{T}}{1 - \frac{T_C}{T}} = \frac{3T_C}{T - T_C} . \quad (9.63)$$

Ze wzoru (9.63), który wyraża tak zwaną *katastrofę Mossottiego*, wynika, że przy $T = T_C$ podatność elektryczna dąży do nieskończoności ($\chi \rightarrow \infty$). Dla zwykłej wody, na przykład, $T_C \cong 1100K$. Z teorii ferroelektryczności zależność (9.63), znana jako zależność *Curie - Weissa*, oznacza że przy $T = T_C$ dielektryk powinien stać się *ferroelektrykiem*. W rzeczywistości wielu dielektryków nie spełnia zależności (9.63) i to związane z tym, że model Lorentza pola lokalnego jest ograniczony. Głównym ograniczeniem modelu Lorentza jest założenie, że pole \vec{E}_1 , pochodzące od dipoli z najbliższego otoczenia jest równe zero. Następny rozwój teorii pola lokalnego w dielektrykach przez *Onsagera*, *Kirkwooda*, *Fröhlicha* i innych wykazał, że pole \vec{E}_1 nie jest równe zero. Warto jednak podkreślić, że ten problem do dziś nie ma zadowalającego rozwiązania.

Zadania do Wykładu 9

9.1. Wykazać, że po wprowadzeniu statycznej stałej dielektrycznej $\epsilon_{st} = \epsilon_{el}(0)$ i wysokoczęstotliwościowej granicy $\epsilon_{\infty} = \epsilon_{el}(\infty)$ wzór na przenikalność dielektryczną $\epsilon_{el}(\omega)$ możemy zapisać w postaci

$$\epsilon_{el}(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_{st} - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (9.64)$$

Wskazówka: Skorzystać ze wzoru (9.13) oraz wzoru $\epsilon_{el}(\omega) = 1 + \alpha_{el}(\omega)$.

9.2. Korzystając ze wzoru (9.64) wykazać, że w przypadku $\gamma\omega \ll |\omega_0^2 - \omega^2|$ część urojona przenikalności dielektrycznej może być opisana wzorem

$$\epsilon_{el}''(\omega) = (\epsilon_{st} - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \left[\gamma\omega - \frac{(\gamma\omega)^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \right] .$$

9.3. Wykazać, że zależność przenikalności dielektrycznej gazu elektronów swobodnych od częstotliwości pola elektrycznego określa wzór

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m\epsilon_0\omega^2} . \quad (9.65)$$

9.4. Powyżej płaszczyzny $z = 0$ znajduje się gaz swobodnych elektronów. Dla dwóch dowolnych punktów (jeden punkt - wewnątrz gazu ($z > 0$) a drugi na zewnątrz ($z < 0$)) potencjał pola elektrycznego spełnia równanie Laplace'a $\Delta\varphi = 0$.

a) Udowodnić, że rozwiązanie równania Laplace'a ma postać

$$\varphi(x, z) = A \cdot \cos(kx) \cdot e^{-kz} .$$

b) Wykazać, że natężenie pola elektrycznego ma składowe

$$E_x = kA \cdot \sin(kx) \cdot e^{-kz} \quad ; \quad E_y = 0 \quad , \quad E_z = kA \cdot \cos(kx) \cdot e^{-kz} .$$

c) Pokazać, że dla tego żeby był spełniony warunek ciągłości składowej normalnej wektora \vec{D} na płaszczyźnie $z = 0$, musi zachodzić $\epsilon(\omega) = -1$.

d) Wykazać, że częstość drgań powierzchniowych plazmonów wynosi (wzór *Sterna-Ferrela*)

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} \omega_p^2,$$

gdzie $\omega_p = \sqrt{e^2 n / \epsilon_0 m}$ -częstotliwość plazmowa (patrz Wykład 3).

Wskazówka: Skorzystać ze wzoru (9.65).

9.5. Rozważając atom wodoru jako układ planetarny (elektron obraca się dookoła protonu po orbicie kołowej o promieniu R) wykazać, że polaryzowalność atomu wodoru w polu elektrycznym prostopadłym do płaszczyzny orbity jest wprost proporcjonalna do R^3 .

9.6. Udowodnić, że polaryzowalność przewodzącej kuli o promieniu R jest wprost proporcjonalna do R^3 .

9.7. Kula o przenikalności elektrycznej ϵ znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu E_0 . Wykazać, że

a) natężenie pola wewnątrz kuli jest jednorodne i wynosi:

$$E_1 = 3E_0 / (\epsilon + 2).$$

b) natężenie pola wewnątrz małej wnęki jest równe:

$$E_2 = 9\epsilon E_0 / [(\epsilon + 2)(1 + 2\epsilon)].$$