

一种非对称双原子分子的电子位移极化率计算模型

陈小林, 成永红, 吴锴

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 分析了经典的电子位移极化率的计算模型,指出了这些经典模型在计算非对称双原子分子模型时存在局限性,提出了一种针对非对称双原子分子的电子位移极化率的计算模型.该模型考虑了分子内原子偶极矩对电子位移极化的影响,推导了宏观电场与分子轴平行、垂直、呈任意夹角等典型情况下的非对称双原子分子的电子位移极化率的数学模型.根据该模型计算了六方氮化硼(h-BN)晶体的电子位移极化率,并与经典模型的计算结果进行了比较,进一步分析了所提出模型的适用范围.

关键词: 电子位移极化率;偶极矩;宏观电场

中图分类号: TM281 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)04-0090-05

Calculation Model of Electron Displacement Polarizability in an Asymmetric Diatomic Molecule

CHEN Xiaolin, CHENG Yonghong, WU Kai

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The conventional calculation models of electron displacement polarizability are summarized and their limitations are revealed. Following the analysis, a new calculation model is developed, which takes the effect of the induced dipole moment of one atom on the polarizability into consideration, and the mathematical expressions are deduced in the cases of macro electric field parallel and perpendicular to the molecular axis, and at a random angle with the axis. The electron displacement polarizabilities in the hexagonal boron nitride (h-BN) crystal are evaluated by the new model. The results are compared with those from the classical models to point out the applied scope of the new model.

Keywords: electron displacement polarizability; dipole moment; macro electric field

电介质材料的介电性能和光学性能与其极化率联系紧密,是决定电介质宏观介电性能的微观参数.根据微观极化机制,可将介质极化分为 4 种基本类型:电子位移极化、离子位移极化、转向极化、界面极化(也称空间电荷极化),相应地存在电子位移极化率、离子位移极化率、转向极化率、界面极化率,介质总的极化率为这 4 种极化率之和^[1-2].

在 4 种极化机制的研究中,电子位移极化率的理论计算一直是一个研究热点.它除了可以通过传统的光谱分析^[3]、离子溶液的摩尔折射谱^[4]等实验方法计算得到外,还可以通过第一性原理计算求得,成为最近几年来一个十分活跃的研究领域.如 Jensen 等^[5]采用时间相关的密度泛函理论计算电子位移极化率,Maroulis 等^[6]利用有限场 Moller-Plesser 微扰理论计算电子位移极化率, Misquitta 等^[7]使用约束的密度拟合算法求解电子位移极化率.此外,经典的电子位移极化率计算模型针对具体介质进行计算时存在较大误差,许多学者致力于计算模型的修正与完善.如 Pitkonen^[8]提出了利用双球模型计算各向异性介质的电子位移极化率的方法,在

计算中考虑了横向与纵向的电子位移极化,并计算了相应的极化率, Park 等^[9]描述了通过有限元方法计算介质中微观静电场,并利用 Hankel 变换和相应的特征函数展开的方法来求解介质电子位移极化率.

本文在分析经典电子位移极化率计算模型的基础上,指出这些经典模型在计算非对称双原子分子模型时存在局限性,从而建立了一种针对非对称双原子分子的电子位移极化率的计算模型. 根据该模型计算了六方氮化硼(h-BN)晶体的电子位移极化率,并与经典模型的计算结果进行了比较,分析了所提出模型的适用范围.

1 经典的电子位移极化率计算模型

在电场的作用下,电介质中原子、分子、离子等粒子的电子云相对原子核发生位移引起电子位移极化. 由于粒子价电子在电子轨道的最外层或者次外层,离原子核较远,受原子核束缚最小,因而在粒子中发生相对位移的电子主要是价电子. 在电场的作用下,任何电介质都会发生电子位移极化. 原子或分子的电子位移极化率 α_e 是与介质结构相关的微观参数,根据不同的微观结构,学者们提出了孤立球状原子简化模型. 经典的电子位移极化率计算模型基于球状原子模型,这类计算模型包含孤立球状原子模型、圆周轨道模型、介质球模型等 3 种不同的简化模型.

1.1 孤立球状原子模型

该模型把原子核看成是电量为 $+q$ 的点电荷,把核外总电量为 $-q$ 的所有电子看成是电荷均匀分布的球状电子云,其球心在原子核,半径为 a ,如图 1a 所示. 在电场的作用下,电子云和原子核分别受到大小相等方向相反的作用力,电子云相对于原子核移动而产生感应偶极矩,从而发生电子位移极化,如图 1b 所示.

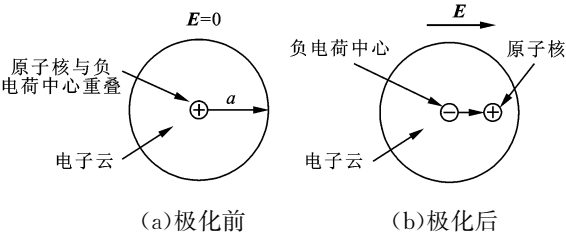


图 1 电子位移极化前后

该模型假设电场力不足以改变原子核的位置,也不足以改变电子云的形状. 若设正电荷 Ze 集中于

原子核,而负电荷均匀分布在半径为 a 的球内,当加上外电场时,电子云相对原子核的位移为 x . 利用在平衡状态下,电子云对原子核的库仑引力等于有效电场 E_e 作用于原子核上的电场力,得到^[1, 10]

$$\frac{Z^2 e^2 x}{4\pi\epsilon_0 a^3} = ZeE_e \tag{1}$$

式中: ϵ_0 为真空中的介电常数.

根据式(1)可得到在有效电场 E_e 作用下电子云相对于无外电场情况下的位移为

$$x = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{Ze} E_e \tag{2}$$

原子的感应偶极矩为

$$\mu_e = Zex = 4\pi\epsilon_0 a^3 E_e \tag{3}$$

根据偶极矩的定义,可以得到在该模型下的电子位移极化率

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \tag{4}$$

1.2 圆周轨道模型

圆周轨道模型以玻尔原子模型为基础,玻尔原子模型假设一个电子($-q$)围绕着原子核($+q$)在半径为 a 的圆周轨道上运动,若对其施加一个电场 E_e ,这时电子就受到一个电场力 $F = -qE_e$ 的作用,如图 2 所示.

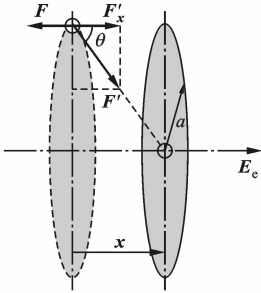


图 2 圆周轨道模型

若轨道平面垂直于电场 E_e ,则电子轨道在电场反方向移动一个微小位移 x ,从而形成感应偶极矩

$$\mu_e = -qx \tag{5}$$

电子离开原来的平衡位置要受到原子核库仑引力 F' 的作用, F' 在电场方向的分量 F'_x 为

$$F'_x = F' \cos\theta = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 (a^2 + x^2)} \frac{x}{(a^2 + x^2)^{1/2}} \tag{6}$$

在电场作用下,电子的位移量 x 要远小于原子半径 a ,式(6)可变换为

$$F'_x = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} x \tag{7}$$

当原子达到新的平衡状态时,满足条件 $F'_x = -F = qE_e$,由此可以求得电子轨道的位移为

$$\mathbf{x} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \mathbf{E}_e / q \quad (8)$$

结合式(5)、式(8)以及感应偶极矩的定义,得到

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (9)$$

式(9)是单原子的情况,实际介质可能是同类原子的集合体,则这些原子的电子轨道是随机取向的,它们的轨道平面并不都垂直于电场方向.若假设原子的电子轨道在空间是连续分布的,并且电场强度很低,极化没有达到饱和状态,则这些原子的电子位移极化在空间分布的平均效果为

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 / 3 \quad (10)$$

1.3 介质球模型

该模型把原子看成是半径为 a 、介电常数为 ϵ 的介质球,电介质就相当于许多介质球在真空中的聚集.在外电场 $\mathbf{E}$ 的作用下,介质球发生极化,在球面产生极化电荷或者说球内感应偶极矩.从球外观察,介质球的行为与球心处的一个电偶极子是等同的.采用该模型得到的电子位移极化率为

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (11)$$

2 非对称双原子分子的电子位移极化率计算模型

上述经典计算模型的基础都是单原子模型,单原子模型认为原子是孤立的,适用于单原子分子或相同原子构成的对称双原子分子.由于经典模型忽略了分子内原子之间的相互影响,因而利用这类模型计算非对称双原子分子的电子位移极化率时可能会产生较大误差.以下从宏观电场、偶极矩、电子位移极化的基本概念出发,考虑了宏观电场方向与分子轴平行、垂直,以及呈任意夹角等情况,建立了AB型非对称双原子分子的电子位移极化率的计算模型.

2.1 电场平行于分子轴

在图3中,外电场 $\mathbf{E}$ 平行于分子轴.设A原子的感生偶极矩为 μ_A ,则作用在B原子上的有效电场应是外电场 $\mathbf{E}$ 和A原子的偶极矩 μ_A 所建立的电场的叠加.同理,作用在A原子上的有效电场就是外电场 $\mathbf{E}$ 和B原子的偶极矩 μ_B 所建立的电场的叠加.

偶极矩 μ_A 在场点 r 处的电场强度为

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu_A \cdot \mathbf{r}^0}{r^3} \cdot \mathbf{r}^0 - \frac{\mu_A}{r^3} \right] = \frac{\mu_A}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (12)$$

式中: r 表示分子轴,即A原子中心与B原子中心的

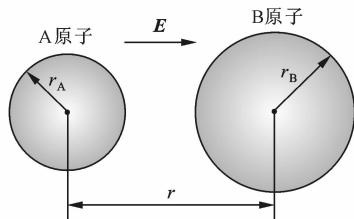


图3 电场平行于分子轴的示意图

距离; $\mathbf{r}^0$ 为分子轴方向上的单位矢量.因此,作用在B原子上的有效电场为

$$\mathbf{E}_{eB} = \mathbf{E} + \frac{\mu_A}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (13)$$

于是得到B原子的感应偶极矩为

$$\mu_B = \alpha_B \mathbf{E}_{eB} = \alpha_B \left(\mathbf{E} + \frac{\mu_A}{2\pi\epsilon_0 r^3} \right) \quad (14)$$

式中: α_B 为孤立B原子的电子位移极化率.同理,可得A原子的感应偶极矩为

$$\mu_A = \alpha_A \mathbf{E}_{eA} = \alpha_A \left(\mathbf{E} + \frac{\mu_B}{2\pi\epsilon_0 r^3} \right) \quad (15)$$

式中: α_A 为孤立A原子的电子位移极化率; $\mathbf{E}_{eA}$ 为A原子的有效电场.

结合式(14)与式(15),解得

$$\mu_A = \alpha_A \mathbf{E} (1 + \frac{\alpha_B}{2\pi\epsilon_0 r^3}) / (1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(2\pi\epsilon_0 r^3)^2}) \quad (16)$$

$$\mu_B = \alpha_B \mathbf{E} (1 + \frac{\alpha_A}{2\pi\epsilon_0 r^3}) / (1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(2\pi\epsilon_0 r^3)^2}) \quad (17)$$

将A、B原子构成的双原子分子视为整体,则它们的有效电场与外电场相等.根据极化率的定义,可得A原子和B原子构成的分子沿轴方向上的电子位移极化率为

$$\alpha_{\text{cell}} = \alpha_B (1 + \frac{\alpha_A}{2\pi\epsilon_0 r^3}) / (1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(2\pi\epsilon_0 r^3)^2}) + \alpha_A (1 + \frac{\alpha_B}{2\pi\epsilon_0 r^3}) / (1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(2\pi\epsilon_0 r^3)^2}) \quad (18)$$

2.2 电场垂直于分子轴

在图4中,外电场 $\mathbf{E}$ 垂直于分子轴,与平行情况不同的是,偶极子所建立的电场方向与外电场 $\mathbf{E}$ 的方向相反.

在图4所示情况下,原子的偶极矩方向与分子轴垂直, $\mu_A \cdot \mathbf{r}^0$ 与 $\mu_B \cdot \mathbf{r}^0$ 均为0,式(12)变换为

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu_A \cdot \mathbf{r}^0}{r^3} \cdot \mathbf{r}^0 - \frac{\mu_A}{r^3} \right] = -\frac{\mu_A}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (19)$$

作用在B原子上的有效电场为

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{E} - \frac{\mu_A}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (20)$$

B原子和A原子的感应偶极矩分别为

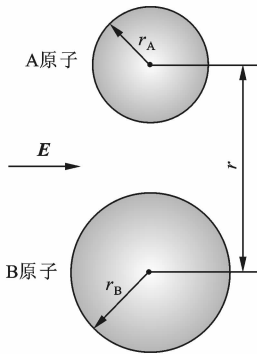


图 4 电场垂直于分子轴的示意图

$$\mu_B = \alpha_B \left(E - \frac{\mu_A}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) \tag{21}$$

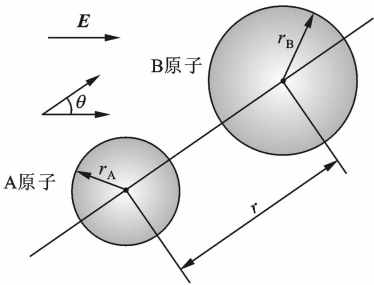
$$\mu_A = \alpha_A \left(E - \frac{\mu_B}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) \tag{22}$$

联立式(21)与式(22),可得外电场 E 垂直于分子轴时,A 原子和 B 原子构成的分子在宏观电场垂直于分子轴方向上的电子位移极化率为

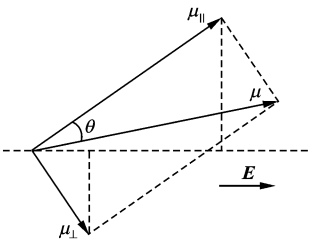
$$\alpha_{e\perp} = \alpha_B \left(1 - \frac{\alpha_A}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) / \left(1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \right) + \alpha_A \left(1 - \frac{\alpha_B}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) / \left(1 - \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \right) \tag{23}$$

2.3 电场沿任意方向

若考虑外电场 E 沿着任意方向,如图 5 所示,外电场 E 与分子轴存在任意夹角 θ ,图中 $\mu_{\parallel}$ 和 $\mu_{\perp}$ 分别表示电场平行于分子轴和垂直于分子轴情况下的偶极矩。



(a)分子模型



(b)偶极矩矢量图

图 5 电场与分子轴间存在任意夹角时的示意图

在外电场 E 方向上的感生偶极矩为

$$\mu_E = \mu_{\parallel} \cos\theta + \mu_{\perp} \sin\theta \tag{24}$$

式中

$$\mu_{\parallel} = \alpha_{e\parallel} E \cos\theta \tag{25}$$

$$\mu_{\perp} = \alpha_{e\perp} E \sin\theta \tag{26}$$

将式(25)、式(26)代入式(24)中,得

$$\mu_E = (\alpha_{e\parallel} \cos^2\theta + \alpha_{e\perp} \sin^2\theta) E = (\alpha_{e\perp} + (\alpha_{e\parallel} - \alpha_{e\perp}) \cos^2\theta) E \tag{27}$$

将 A 原子和 B 原子构成的分子视为整体时,分子的有效电场与外电场相等,所以在外电场 E 与分子轴存在任意夹角 θ 时,分子的电子位移极化率为

$$\alpha_e = \alpha_{e\perp} + (\alpha_{e\parallel} - \alpha_{e\perp}) \cos^2\theta \tag{28}$$

当电场强度较低时,分子在空间随机分布,且其与外电场 E 的夹角 θ 在 $0 \sim 2\pi$ 范围内连续取值,则材料中分子的平均电子位移极化率为

$$\bar{\alpha}_e = \alpha_{e\perp} + (\alpha_{e\parallel} - \alpha_{e\perp}) \langle \cos^2\theta \rangle \tag{29}$$

式中: $\langle \cos^2\theta \rangle$ 为连续分布的夹角 θ 在空间的统计平均值,根据 θ 与所对应的立体角的关系^[10],求得

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{4\pi} \cos^2\theta d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3} \tag{30}$$

将式(30)代入式(29),得到分子的平均电子位移极化率为

$$\bar{\alpha}_e = \alpha_{e\perp} + (\alpha_{e\parallel} - \alpha_{e\perp}) / 3 \tag{31}$$

在以上推导过程中, α_A 、 α_B 均为孤立 A 原子、孤立 B 原子的电子位移极化率,其值采用球状原子模型求解,即 $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3$,将 A、B 原子半径代入后,式(18)、式(23)简化为

$$\alpha_{e\parallel} = \frac{1 + 2(r_A r^{-1})^3}{1 - 4(r_A r^{-1})^3 (r_B r^{-1})^3} \alpha_B + \frac{1 + 2(r_B r^{-1})^3}{1 - 4(r_A r^{-1})^3 (r_B r^{-1})^3} \alpha_A \tag{32}$$

$$\alpha_{e\perp} = \frac{1 - (r_A r^{-1})^3}{1 - (r_A r^{-1})^3 (r_B r^{-1})^3} \alpha_B + \frac{1 - (r_B r^{-1})^3}{1 - (r_A r^{-1})^3 (r_B r^{-1})^3} \alpha_A \tag{33}$$

3 h-BN 晶体电子位移极化率的计算

h-BN 具有类似于石墨的六方层状结构,每一层 B、N 原子相隔组成六角环形网络,其因优良的电绝缘性能和热导性而广泛应用于航空航天和电子领域。h-BN 晶体是典型的非对称双原子分子构型,其

中 N 原子半径为 1.71×10^{-10} m, B 原子半径为 0.26×10^{-10} m. 表 1 和表 2 分别给出了经典模型和非对称双原子分子计算模型的计算结果.

表 1 经典模型的计算结果 $10^{-40} \times \text{F} \cdot \text{m}^2$

模型	条件	α_{N}	α_{B}	α_{BN}
球状原子模型		5.558 0	0.019 5	5.577 5
圆周轨道模型	随机取向	1.852 7	0.006 5	1.859 2
介质球模型	$\epsilon_{\infty}=3.0$	2.992 8	0.010 5	3.003 3

表 2 非对称双原子分子模型的计算结果 $10^{-40} \times \text{F} \cdot \text{m}^2$

α_{N}	α_{B}	$\alpha_{\text{e}\parallel}$	$\alpha_{\text{e}\perp}$	$\bar{\alpha}_{\text{e}}$
5.558 0	0.019 5	5.662 6	5.560 3	5.594 4

从表 1 和表 2 的计算结果可以看出,经典模型中的球状原子模型计算得到 BN 分子的电子位移极化率与非对称双原子分子模型得到的结果接近,这是由于 B 原子和 N 原子的半径、电子位移极化率相差较大,致使 B 原子在电场下产生的感生偶极矩对 N 原子的影响很小. 尽管如此,孤立球状原子模型未考虑分子内原子极化后偶极矩的影响,当分子内原子间相互影响增大时,该模型计算得到的误差将相应增加. 圆周轨道模型和介质球模型得到的结果比其小得多,说明这两种经典模型在计算非对称分子构成的材料时误差较大.

4 结 论

建立了一种非对称双原子分子的电子位移极化率计算模型和相应的数学方程,该模型考虑了分子内原子之间的相互影响,比基于孤立原子的经典模型更加适合于计算非对称双原子分子的电子位移极化率.

参考文献:

[1] 张良莹,姚熹. 电介质物理[M]. 西安:西安交通大学出版社,1990.

[2] 李景德,沈韩,陈敏. 电介质理论[M]. 北京:科学出版社,2003.

[3] MAYER J E, MAYER M G. The polarizabilities of ions from spectra [J]. Physical Review, 1933, 43(8): 605-611.

[4] SHANNON R D, FISCHER R X. Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides [J]. Physical Review: B, 2006, 73 (23): 235111.

[5] JENSEN L, AUTSCHBACH J, SCHATZ G C. Finite lifetime effects on the polarizability within time-dependent density-functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(22): 224115.

[6] MAROULIS G, POUCHAN C. Static dipole (hyper) polarizability of the silicon atom [J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2003, 36(3): 2011-2017.

[7] MISQUITTA A J, STONE A J. Distributed polarizabilities obtained using a constrained density-fitting algorithm [J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124(2): 024111.

[8] PITKONEN M. Polarizability of the dielectric double-sphere [J]. Journal of Mathematical Physics, 2006, 47(10): 102901.

[9] PARK Y B, EOM H J. Electric polarizability for a thick eccentric annular aperture with a floating inner conductor [J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2005, 15(4): 265-267.

[10] 金维芳. 电介质物理学 [M]. 2 版. 北京:机械工业出版社,1997.

(编辑 杜秀杰)

【本刊相关文献链接】

强发射电流反铁电冷阴极材料的实验研究. 2008, 42(8): 977-981

适用于质子交换膜燃料电池的 H₂ 中 H₂S 浓度阈值控制研究. 2008, 42(8): 1054-1058

铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能. 2008, 42(9): 1184-1188

等静压力及偏置电压下锆钛锡酸铅基反铁电体的介电行为. 2007, 41(2): 228-231

基于表面闪络放电的伪火花开关触发特性的研究. 2007, 41(8): 978-981