

电介质物理基础

江丽君

华南理工大学材料学院

前言——电介质的特性

一、电介质的性能

1、从电场特性看

a、导体：在静电平衡态导体内部电场为零，
电场终止于导体表面并与表面垂直

b、电介质：内部存在电场

2、从能带结构上看

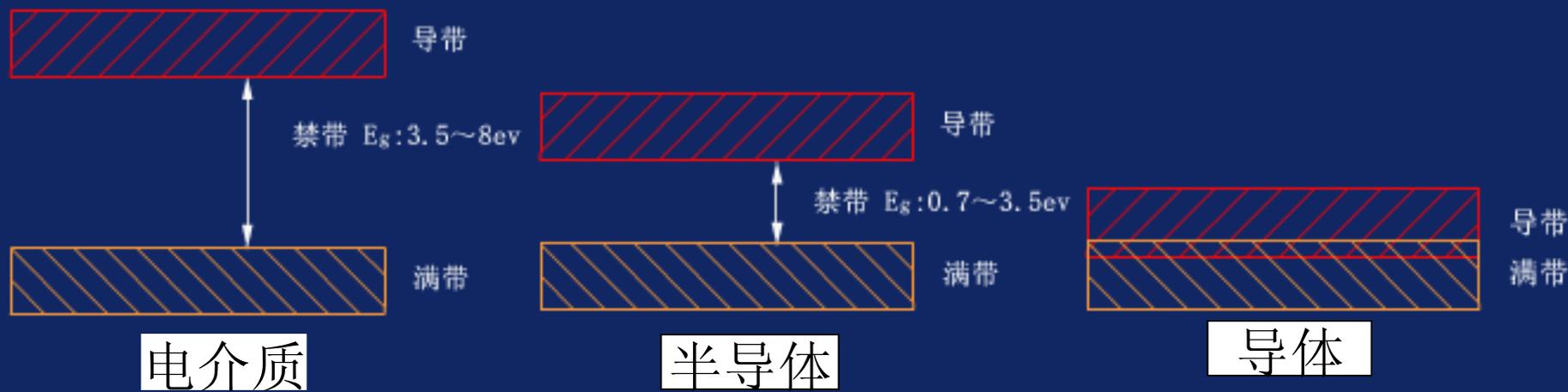


图 0-1 能带

图0-1 电介质、半导体、导体的能带模型

3、从载流子上看

a、导体：载流子为电子，以传导的方式来传递电的作用和影响

b、电介质：体内只有被束缚的电荷，它们以感应的方式，即以其中正、负电荷受电场驱使形成正、负电荷中心不相重合的电极化方式来传递和记录电的影响。

二、电介质的定义

1、通俗定义：绝缘材料或绝缘体

2、严格定义：在电场作用下，具有极化能力并且在其中能长期存在内场的物质。

从研究电介质电物理性能的角度划分

极性电介质：电容器纸的主要成分—纤维素
以及聚氯乙烯薄膜

非极性电介质（中性）：聚四氟乙烯薄膜、
变压器油等

从介质组成成分的均匀度划分

均匀介质：聚苯乙烯

非均匀介质：电容器纸—聚苯乙烯薄膜复合
介质

四、电介质物理的学习内容

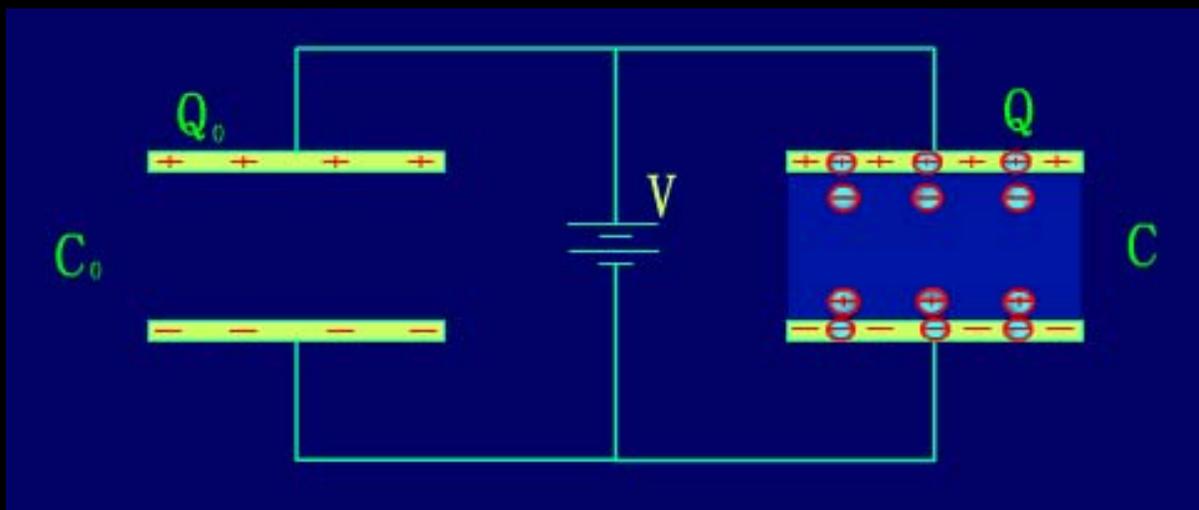
电介质物理是以电介质为研究对象的一门学科，它从物理学中分离出来，并成为一个独立的分支，乃是最近几十年的事，其研究内容是：揭示电介质基本特性（电极化、电导、介质损耗以及电介质击穿）的物理本质，探讨电介质在电场作用下所发生的物理过程与电介质的结构、组成之间关系的规律性。

第一章 电介质的极化

第二节 电介质的极化和介电系数

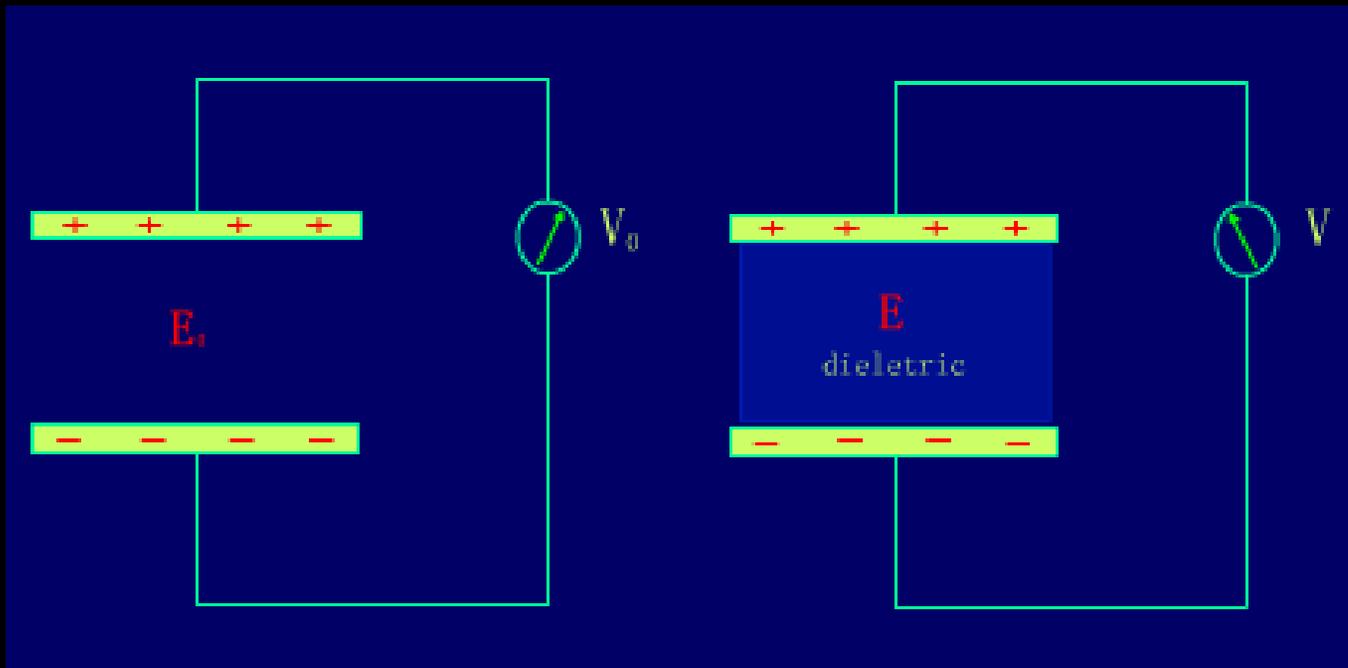
一、电介质极化及其宏观参数

1、实验观测



$$C > C_0$$

实验1图



实验结果： $V < V_0$ ，因为 $V = Ed$ ，所以 $E < E_0$

实验2图

2、实验解析

(1)真空

设一平板电容器，两平行极板间为真空，施加电压 V ，电极板上将出现充电电荷为 Q_0 、电荷面密度为 σ_0 的正负电荷。假设极板面积为 A ，极间距离为 d ，则极板上充电电荷面密度为

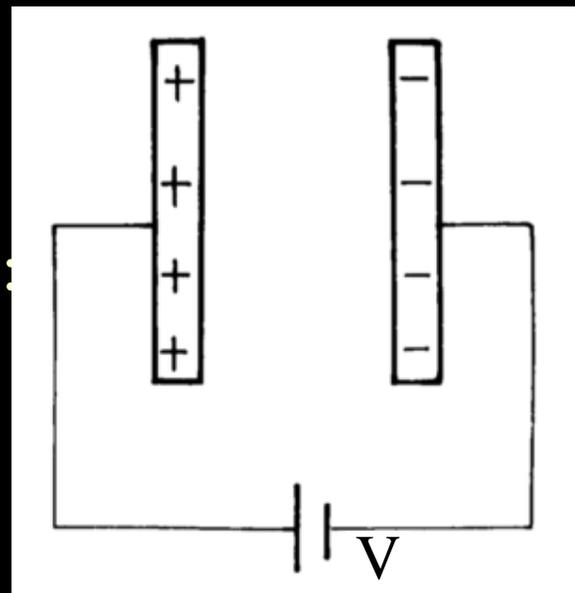
$$\sigma_0 = \frac{Q_0}{A} \quad C_0 = \frac{Q_0}{V}$$

根据静电场中的高斯定理，两平行极板间任一点的场强应为

$$E = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$$

式中， ϵ_0 为真空介电系数。在SI单位制中：

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$



(2) 填充电介质

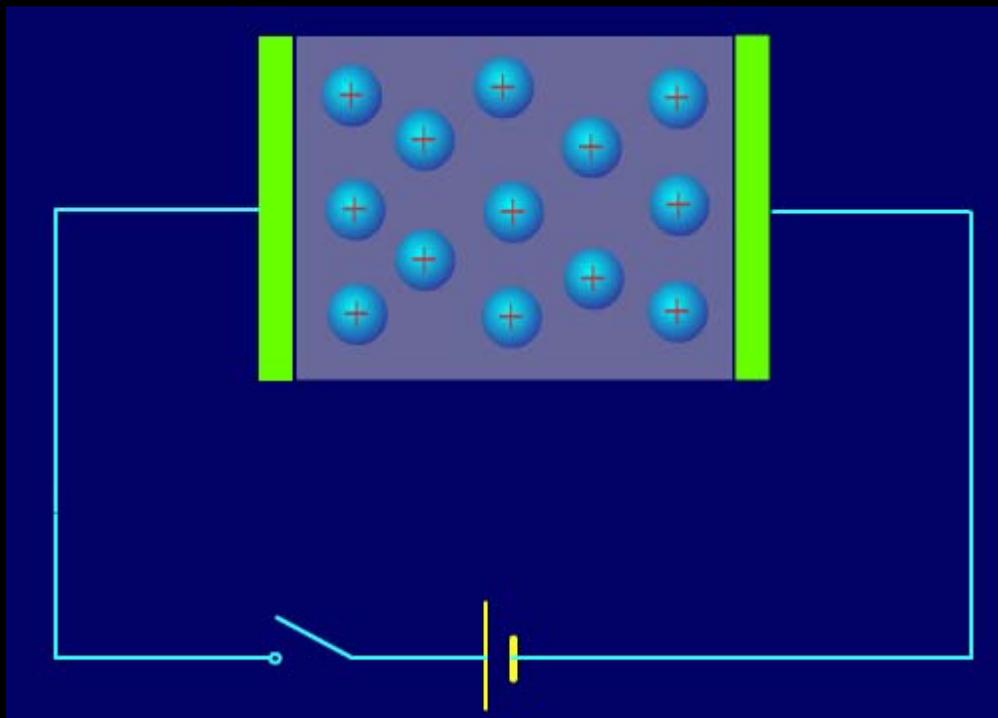


图1-9 (a) 填充非极性电介质

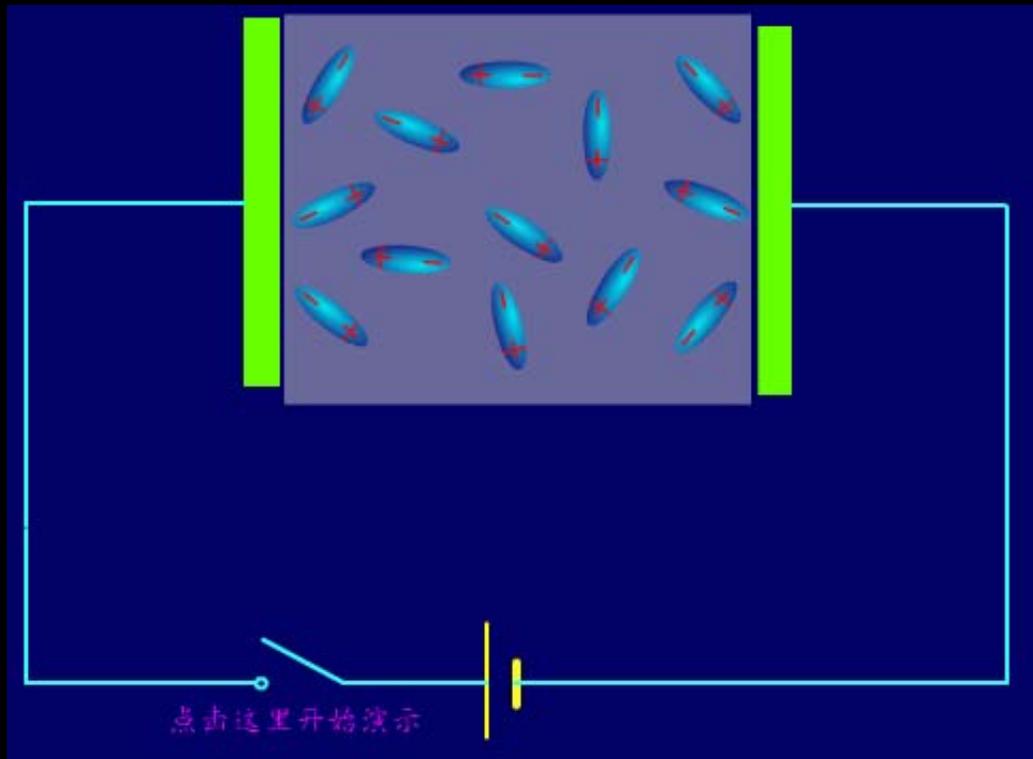


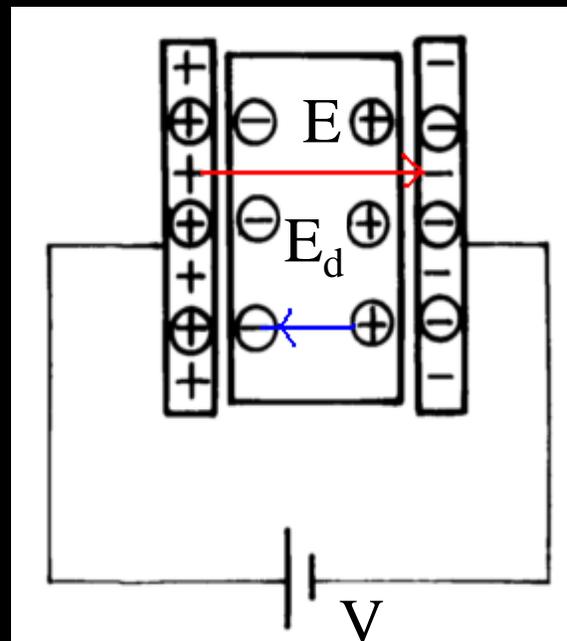
图1-9 (b) 填充极性电介质

电介质极化：在外电场作用下，电介质内部沿电场方向产生感应偶极矩，在电介质表面出现极化电荷的现象称为电介质的极化。

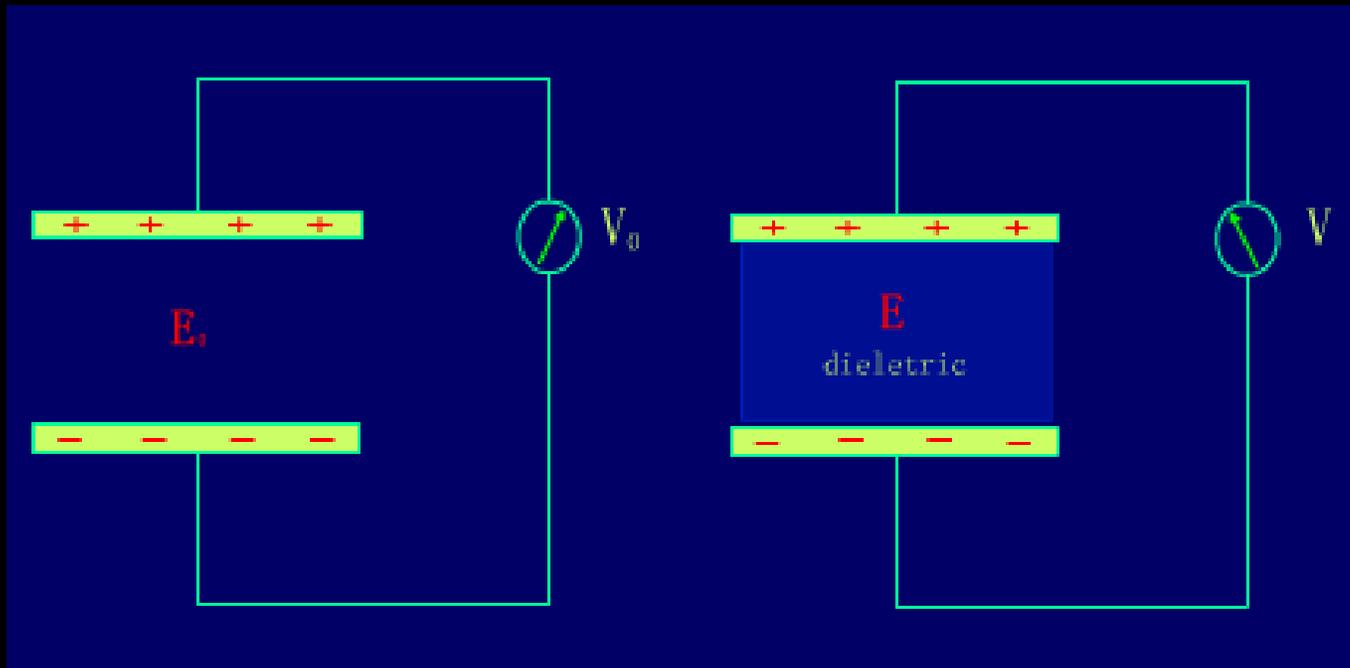
束缚电荷（极化电荷）：在与外电场垂直的电介质表面上出现的与极板上电荷反号的电荷。束缚电荷面密度记为 σ' 。

退极化电场 E_d ：
由极化电荷所产生的场强。

$$E_d = -\frac{\sigma'}{\epsilon_0}$$

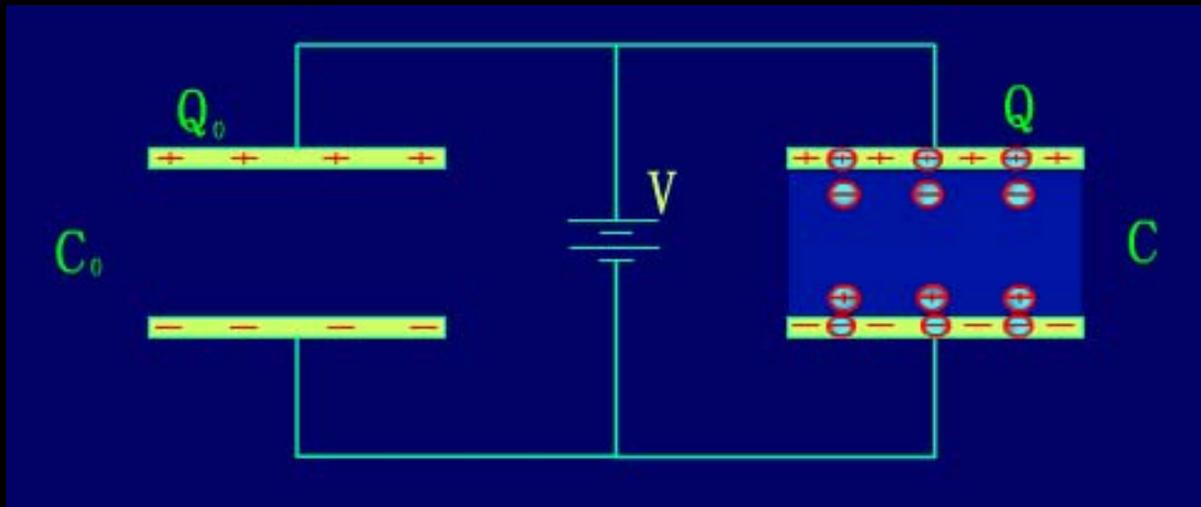


实验2：条件为两电容器极板上的充电电荷保持不变，即外电场 E 不变，而极化后退极化电场将削弱外电场，因此，在两平行板电极之间的场强充以电介质以后比真空中的要小。



实验1：条件为两电容器极板上的充电电压保持不变，极间距离不变，而 $V=Ed$ ，所以场强 E 也应维持不变。要场强 E 保持不变，只有再补充充电，以补偿极化电荷的抵消作用。此时，极板上的电荷面密度将增加到：

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma'$$



平板电容器的电容量为

$$C = \frac{\sigma A}{V} = \frac{(\sigma_0 + \sigma')A}{V} = C_0 + \frac{\sigma'A}{V}$$

所以对实验1做出了解释。

为了计及电介质极化对电容量变化的影响，我们定义电容器充以电介质时的电容量 C 与真空时的电容量 C_0 的比值为该电介质的介电系数，也叫相对介电系数，即

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

它是一个大于1、无量纲的常数，是综合反映电介质极化行为的宏观物理量。

结论：当以电介质代替真空，电容器的电容量将增大，增大的倍数就是该电介质的相对介电系数。

电介质在电场作用下的极化能力愈强，其介电系数值愈大。在相同尺寸的电极系统中，用 ϵ_r 大的电介质组成电容器的电容量亦愈大。反之，若做成相同电容量的电容器，则用 ϵ_r 大的电介质比用 ϵ_r 小的电介质做成的电容器体积要小，这对于电子工业要求的小型化有着重要的意义。

对于平行板电容器：

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\frac{\sigma A}{Ed}}{\frac{\sigma_0 A}{Ed}} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_0 + \sigma'}{\sigma_0} = 1 + \frac{\sigma'}{\sigma_0} \quad \left. \vphantom{\frac{C}{C_0}} \right\} \rightarrow \varepsilon_r = 1 + \frac{\sigma'}{\varepsilon_0 E}$$

$$\because \sigma_0 = \varepsilon_0 E$$

$$\rightarrow \sigma' = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E$$

或者 $\sigma' = (\varepsilon - \varepsilon_0) E$

式中 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$

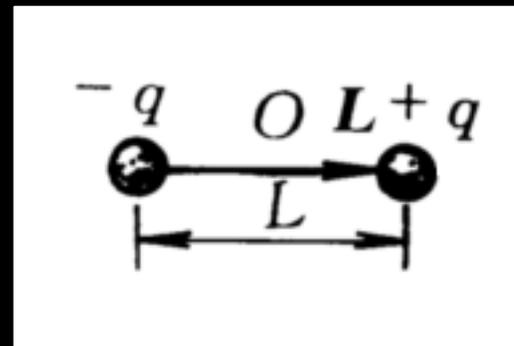
ε 称为电介质的绝对介电系数；

ε_r 称为电介质的相对介电系数。

二、微观参数

1、感应偶极矩 μ

$$\mu = qL$$



在国际单位制中 μ 的单位是C·m。

对 μ 来说，不仅与外加宏观电场 E 有关，同时还受到除被考察偶极矩以外，电介质内其他粒子感应偶极矩产生的电场的影响。

有效电场：实际上引起电介质产生感应偶极矩的电场称为有效电场或者真实电场，用 E_e 表示。

感应偶极矩与有效电场 E_e 成正比，即

$$\mu = \alpha E_e$$

二、微观参数

2、极化率 α $\mu = \alpha E_e$

它是与电介质组成粒子的性质有关的比例系数。

其物理含义是每单位电场强度的分子偶极矩。

α 越大，分子的极化能力越强。

在国际单位制中， α 的单位是 $F \cdot m^2$ 。

3、极化强度P

单位体积中电介质感应偶极矩的矢量和，即极化强度P，在国际单位制中，P的单位是C/m²。

$$P = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{\Delta V}$$

若单位体积电介质内组成的粒子数为N，从统计学看，每个粒子具有相同的偶极矩 μ ，则

$$P = N\mu$$

$$P = N\alpha E_e$$

三、克劳休斯方程——宏、微观参数的联系

1、极化强度P与极化电荷 σ' 的关系

当电场的方向与电介质表面法线方向平行时，

$$\sigma' = P$$

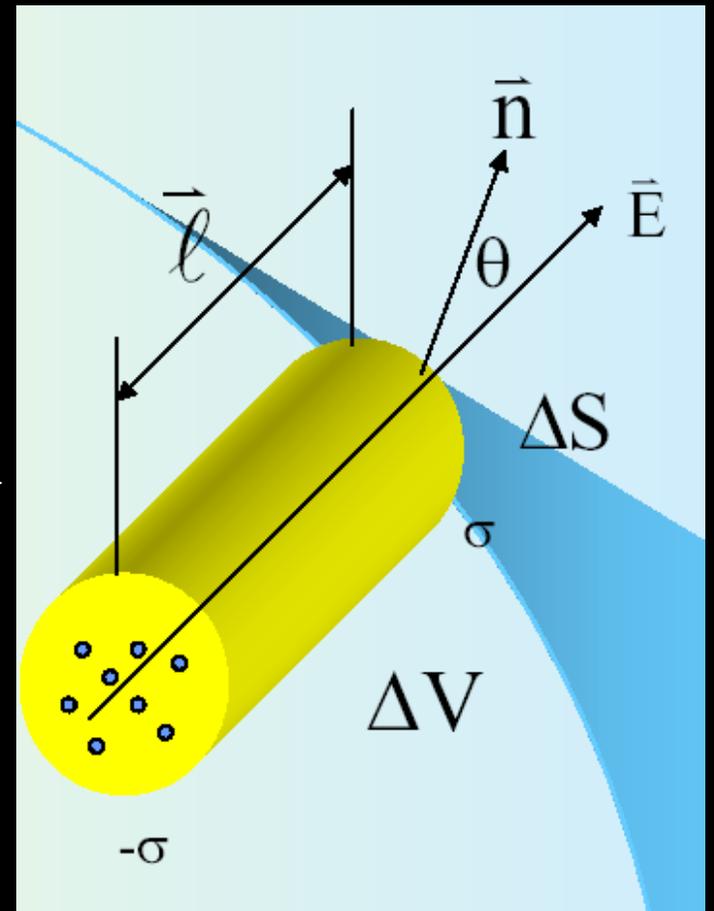
当电场方向与电介质表面法线方向成 θ 角时，

$$\sigma' = P \cos \theta$$

$$\mu = q \cdot L = \sigma' \cdot \Delta S \cdot L$$

$$\mu = P \cdot \Delta V = P \cdot \Delta S \cdot L \cdot \cos \theta$$

→ $\sigma' = P \cdot \cos \theta = P_n$



2、克劳休斯方程

条件：电场方向与电介质表面法线方向平行

$$\left. \begin{aligned} p &= \sigma' \\ \sigma' &= \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E \\ p &= N\alpha E_e \end{aligned} \right\} \longrightarrow P = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E = N\alpha E_e$$

$$\longrightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \frac{E_e}{E} \quad \text{——克劳休斯方程}$$

令 $\varepsilon_r - 1 = \chi$ ，则

$$P = \chi \varepsilon_0 E$$

线性电介质

χ 称为极化系数，或电极化率，它是一个没有单位的纯数，也是表示电介质极化特性的一个宏观参数。

对已知结构的电介质，要预测它的极化性能，或者要设计极化性能强的新型电介质，克劳休斯方程具有指导意义。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \frac{E_e}{E}$$

要提高电介质的介电系数，可以从三个方面着手：

$$1) N \uparrow; \quad 2) \alpha \uparrow; \quad 3) E_e \uparrow$$

内容小节:

- 电介质极化的定义
- 描述电介质极化行为的宏观参数
- 描述电介质极化行为的微观参数
- 宏、微观参数的联系——克劳休斯方程

第一章 电介质的极化

第三节 洛伦兹有效电场和克劳休斯-莫索缔方程

一、宏观平均场强E

宏观平均场强E是指极板上的自由电荷以及电介质中所有极化粒子形成的偶极矩共同的作用场强。

对于平板介质电容器，满足：

①电介质连续均匀

②介电系数不随电场强度的改变发生变化

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} + \frac{-\sigma'}{\varepsilon_0} = \frac{D - P}{\varepsilon_0}$$

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad \text{—— 电位移D的一般定义式}$$

二、有效电场

1、定义

有效电场是指作用在某一极化粒子上的局部电场。它应为极板上的自由电荷以及除这一被考察的极化粒子以外其他所有的极化粒子形成的偶极矩在该点产生的电场。

2、洛伦兹有效电场的计算模型

计算模型：电介质被一个假想的空腔分成两部分，极化粒子孤立的处在它的球腔中心。

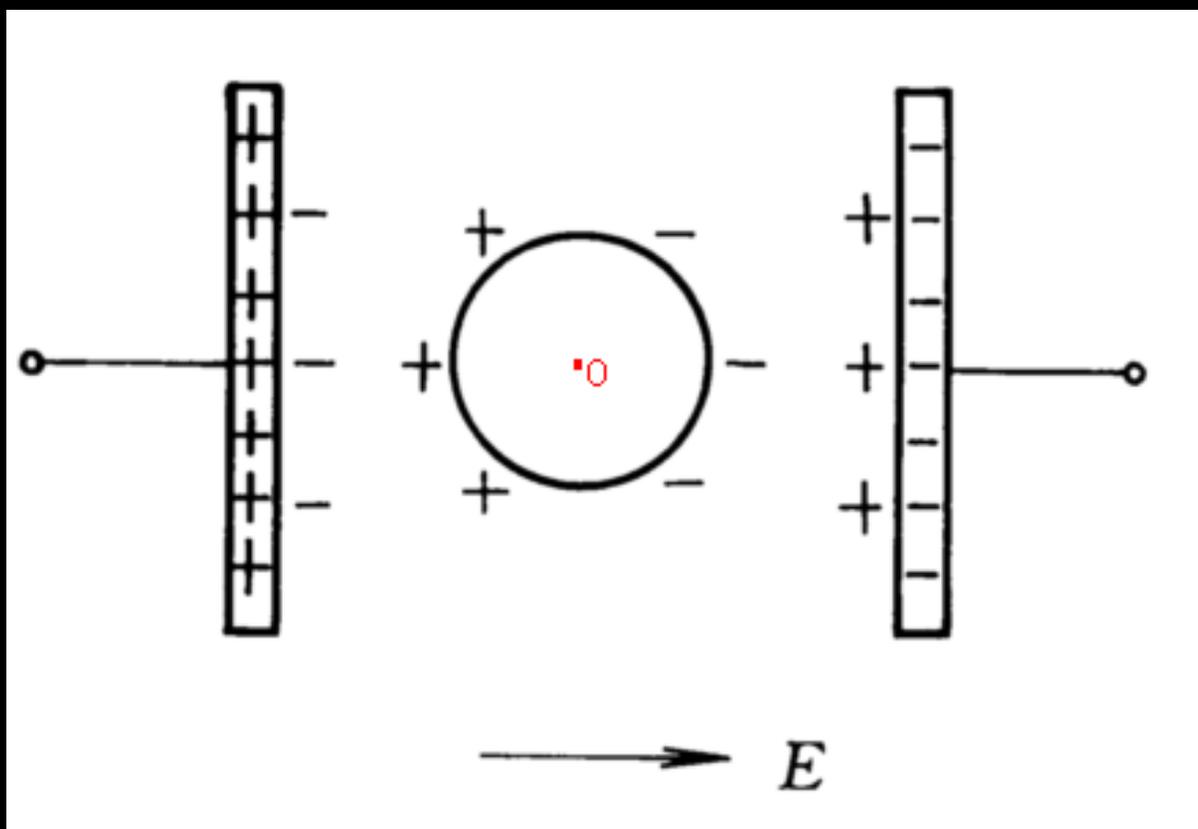


图1-10 洛伦兹有效电场的计算模型

要求：

①球的半径应比极化粒子的间距大，这样可以视球外介电系数为 ϵ 的电介质为连续均匀的介质，球外极化粒子的影响可以用宏观方法处理；

②球的半径又必须比两极板间距小得多，以保证球外电介质中的电场不因空球的存在而发生畸变。

所以近似认为球内球外的电场都是均匀的。

按这种计算模型，作用在球中心极化粒子上的有效电场 E_e 由三部分组成：

$$E_e = E_0 + E' + E''$$

E_0 ：极板上的自由电荷在中心0点形成的场强；

E' ：球外粒子极化以后形成的偶极矩在中心0点形成的场强，它包括以下两个分量：

①电介质表面极化电荷在中心0点形成的场强；

②球腔表面上的极化电荷在中心0点形成的场强，记作 E_1' 。

E'' ：球内除中心0点被考察的极化粒子以外其他所有极化粒子在中心0点形成的场强。

所以

$$E_e = \frac{D}{\varepsilon_0} - \frac{P}{\varepsilon_0} + E_1' + E'' = E + E_1' + E''$$

3、求 E_1'

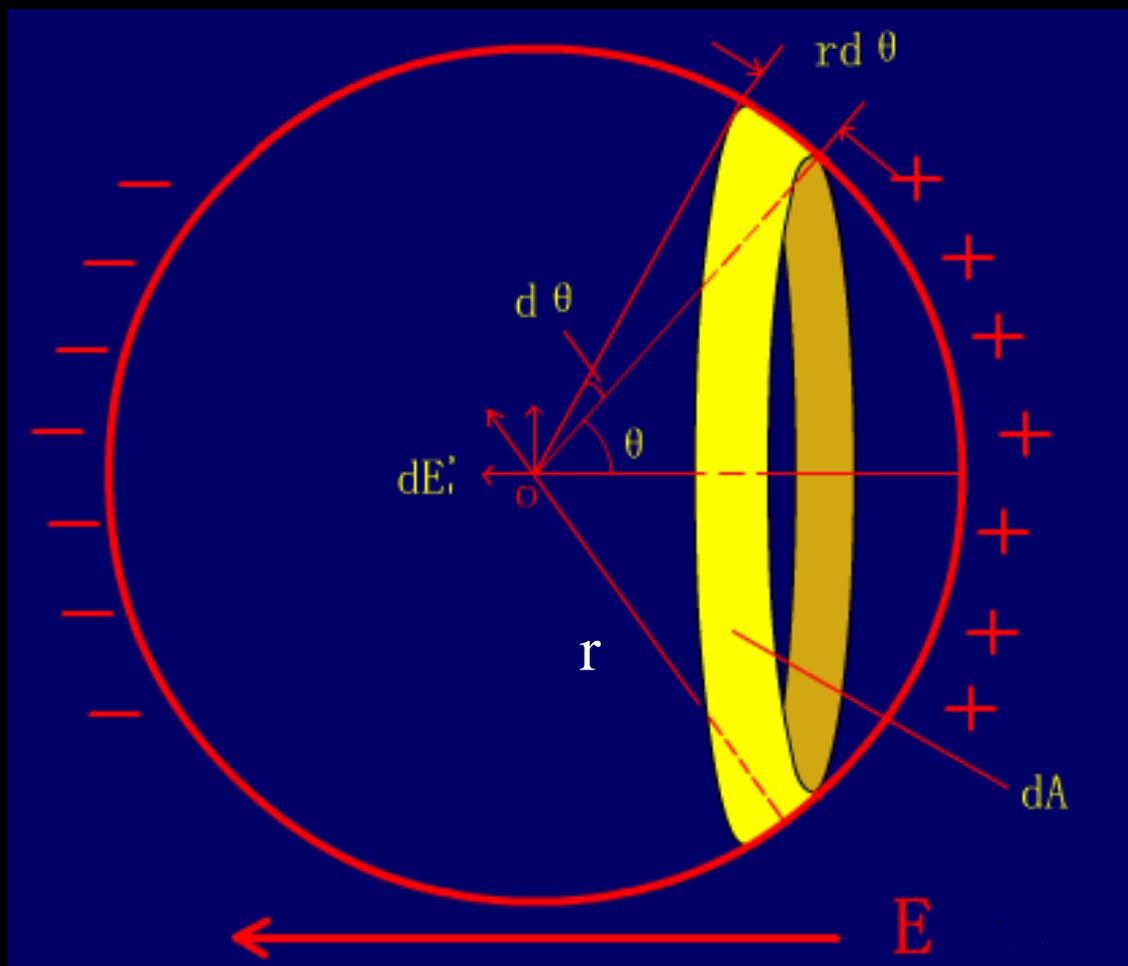


图1-11 洛伦兹场 E_1' 的计算

面元 dA 是球环半径为 $r \sin \theta$ 、宽为 $r d\theta$ ，垂直于电场方向的环带面积

所以

$$dA = 2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$$

$$E'_1 = \oint \frac{\sigma' dA}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta = \int_0^\pi \frac{P \cos \theta \cdot 2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta = \frac{P}{3\epsilon_0}$$

则

$$E' = -\frac{\sigma'}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0}$$

4、求 E''

- 针对立方晶体电介质求解 E''

对于由同样原子组成的简立方晶体，假设立方晶体的一边取 Z 轴方向，电场也加在 Z 轴方向，则感应偶极矩取 Z 轴方向。显然这时所有原子可以由互相平行的点偶极子来代替。只要计算其中一个点偶极子对中心 O 的电场，即可推算出球内所有的偶极子在 O 点产生的电场。

- 首先计算一个点偶极子对中心 O 点产生的场强。所谓点偶极子，就是指偶极子中心到 O 点的距离 r_i 远大于偶极子的电荷间距 d_i 。

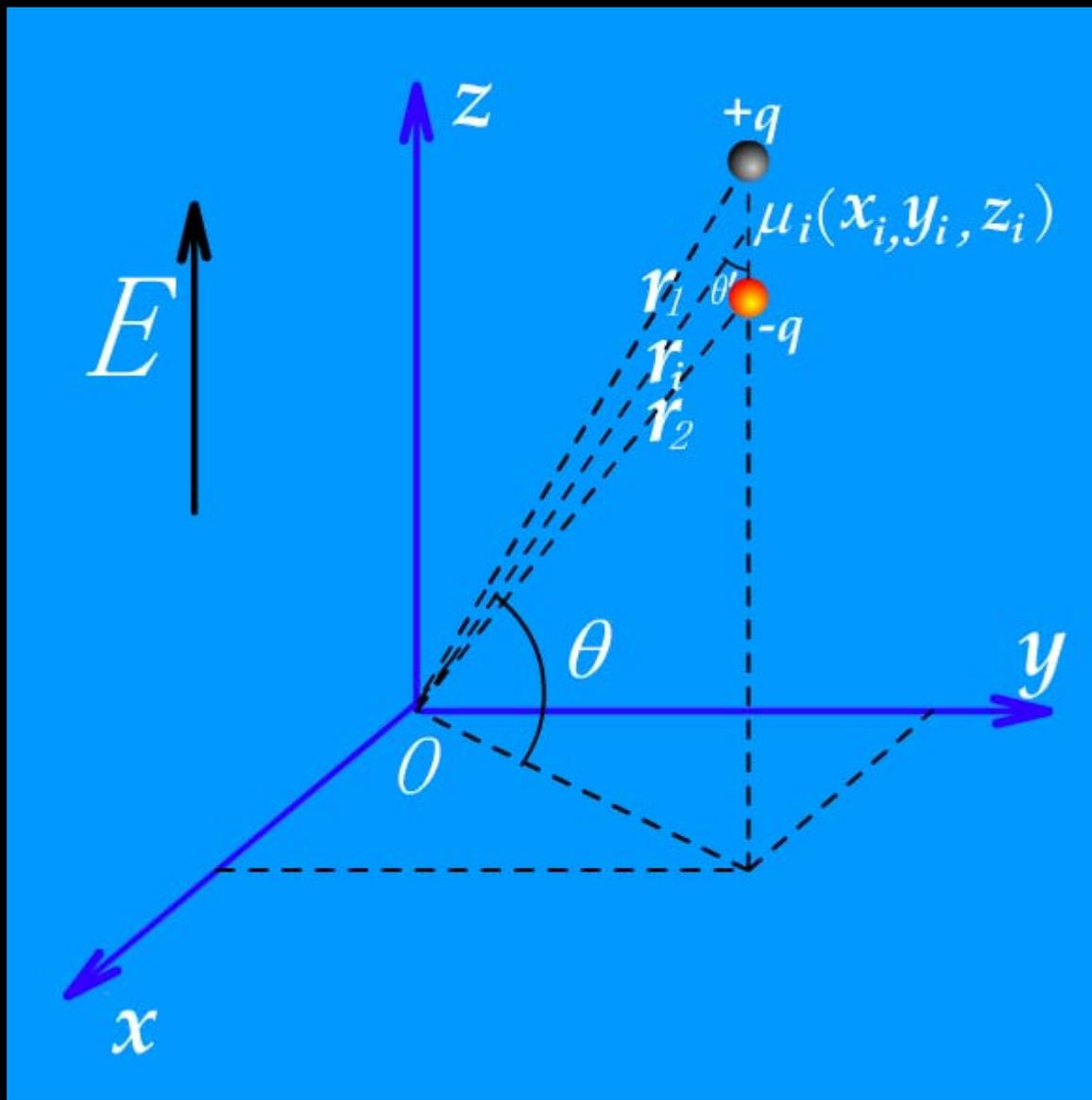


图1-12 点偶极子在中心0点产生的场强

应用斜三角形余玄定律定理有

$$\frac{1}{r_1} = \left(r_i^2 + d_i r_i \cos \theta' + \frac{d_i^2}{4} \right)^{-1/2} = \frac{1}{r_i} \left[1 + \frac{d_i \cos \theta'}{r_i} + \left(\frac{d_i}{2r_i} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

$$\therefore \frac{d_i}{r_i} \ll 1$$

∴可应用二项式定理，将上式展开

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r_i} - \frac{d_i \cos \theta'}{2r_i^2} + \frac{d_i^2}{8r_i^3} (3 \cos^2 \theta' - 1) + \dots$$

同理：

$$\frac{1}{r_2} = \frac{1}{r_i} + \frac{d_i \cos \theta'}{2r_i^2} + \frac{d_i^2}{8r_i^3} (3 \cos^2 \theta' - 1) + \dots$$

偶极矩 μ_i 对中心0点沿电场方向产生的电场为

$$E''_{z_i} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{\partial \left(\frac{\mu_i z_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^3} \right)}{\partial z_i} = \frac{3\mu_i z_i^2 - \mu_i r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

所以球内除中心0点被考察粒子以外，其余所有极化粒子形成的偶极矩在中心0点产生的场强为

$$E'' = \sum_{i=1}^n \frac{3\mu_i z_i^2 - \mu_i r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

我们讨论的电介质是由同类原子组成的立方晶体，根据原子排列的各向同性，也就是

$$\left. \begin{aligned} x_i &= y_i = z_i \\ r_i^2 &= x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \\ E'' &= \sum_{i=1}^n \frac{3\mu_i z_i^2 - \mu_i r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} \end{aligned} \right\} \rightarrow E'' = 0$$

同样可以证明，满足某些对称条件的体心立方、面心立方、氯化钠型以及金刚石型结构的晶体，其 E'' 也等于零。

5、有效电场

$$E_e = E_0 + E' + E''$$

若 $E'' = 0$

则 $E_e = E_0 + \frac{-\sigma'}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\sigma - \sigma'}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$

$$p = \sigma' = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$$

→ $E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$

$$E_e > E$$

E_e 称为洛伦兹有效电场或洛伦兹内电场。

气体、非极性液体的有效电场

- 气体：由于密度小，分子间距离大，相互间的作用可以忽略，所以 $E'' = 0$ ，且

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

在压力不太大时气体电介质的 $\epsilon_r = 1$

故：

$$E_e \approx E$$

- 非极性液体和弱极性液体：
它们的分子在外电场作用下，所感生的偶极矩大小相等，均沿外电场方向排列。加之液体本身又无一定形状，因而分子在洛伦兹球内各处出现的几率相等，即可以看作对称分布，在洛伦兹球内

$$E'' = 0$$

所以非极性液体和弱极性液体的有效电场为

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

洛伦兹有效电场的适用范围：

气体电介质、非极性电介质（非极性和弱极性液体电介质、非极性固体电介质）、高对称性的立方点阵原子、离子晶体。

洛伦兹有效电场的不适用范围：

极性液体电介质和固体电介质。

三、克-莫方程

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + N\alpha \frac{E_e}{E}$$



$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha$$

Kiusius-Mosotti方程
简称K-M方程

设M为相对分子质量， ρ 为密度，用每摩尔的分子数即阿佛伽德罗常数 N_0 代替N，

$$N_0 = N \frac{M}{\rho}$$

得到：

克分子体积

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N\alpha M}{3\epsilon_0 \rho} = \frac{N_0\alpha}{3\epsilon_0} = P_g$$

摩尔极化强度

K-M方程对于光频范围内的电介质也是适用的。

- 在光频范围内，如果电介质只存在电子位移极化，这时其介电常数记为 ϵ_∞ ，叫光学介电常数，所以K-M方程可写为

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha_e$$

电子位移
极化率

平面电磁波在连续电介质中的传播速度

$$v = \frac{10^8}{\sqrt{\mu\epsilon_r}}$$

μ 为电介质的相对磁导率。
除铁磁性介质外，一般电介质， $\mu = 1$ 。

对于真空， $\mu = \epsilon_r = 1$

光在电介质（相对于真空）中的折射率为

$$n = \frac{\text{光在真空中的传播速度}}{\text{光在电介质中的传播速度}} = \frac{10^8}{\frac{10^8}{\sqrt{\mu\epsilon_r}}} = \sqrt{\mu\epsilon_r}$$



$$n^2 = \epsilon_r$$

$$n^2 = \varepsilon_r$$

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0\alpha}{3\varepsilon_0} = P_g$$


$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0\alpha}{3\varepsilon_0}$$

称为洛伦兹-洛伦斯 (Lorentz-Lorenz) 方程。

K-M方程和L-L方程对 $E'' \neq 0$ 的电介质, 不再适用。

第三节内容小节:

- 宏观平均场强 E
- 洛伦兹有效电场（计算模型、适用原则）
- K—M方程和L—L方程

第五节 电介质极化的机理

根据电介质的物质结构，极化大致可分为以下几种形式：

- 电子位移极化 (α_e)
- 离子位移极化 (α_a)
- 偶极子转向极化 (α_d)
- 热离子松弛极化 (α_T)
- 空间电荷极化 (α_s)

总极化率

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_T + \alpha_s$$

一、电子位移极化

- 1、定义：在外电场作用下，电子云重心相对于原子核重心发生位移，因而产生感应偶极矩。这种极化称为电子位移极化。

在这一极化形式中，电场力使电子云重心与原子核分离，而原子核对电子云的库仑引力又企图使正、负电荷互相重合，当电场力与库仑引力的作用达到平衡时，原子中就形成了感应偶极矩。

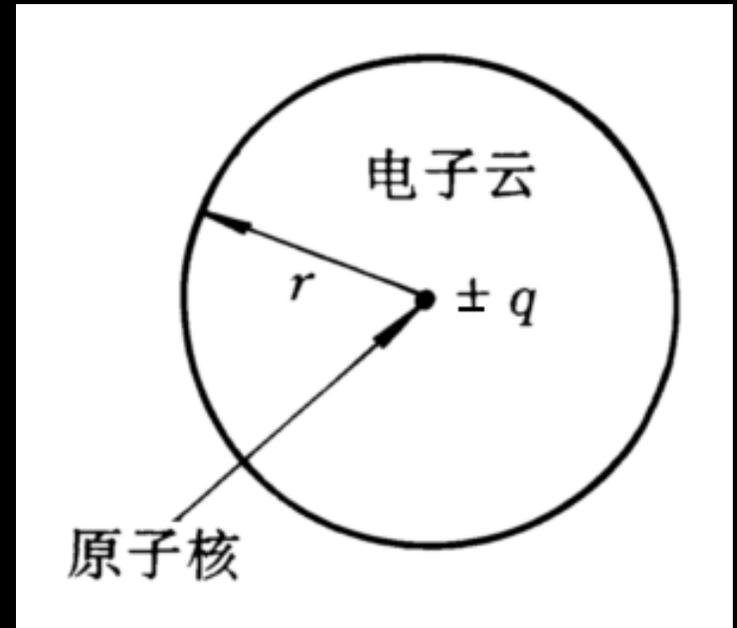
$$\mu_e = \alpha_e E_e$$

电子位移极化率

2、电子位移极化率 α_e 的计算

(1) 球状筒原子模型

一个原子可以看作是一个电荷为 $+q$ 的原子核和周围均匀分布、半径为 r 、介电常数为 ϵ_0 的球状电子云组成。



(a) $E=0$

图1-14 球状筒原子模型

$E=0$ 时，原子核的重心和电子云的重心相重合
原子核的荷电量为 $+Ze$ ，电子云的荷电量为 $-Ze$

$E \neq 0$ 时，原子受到两种力的作用。一方面是电场力，另一方面是库仑引力，达到平衡时电子云和原子核之间产生相对位移 d 。

假设在外电场的作用下电子云的分布不变，且全部的位移由电子云完成。

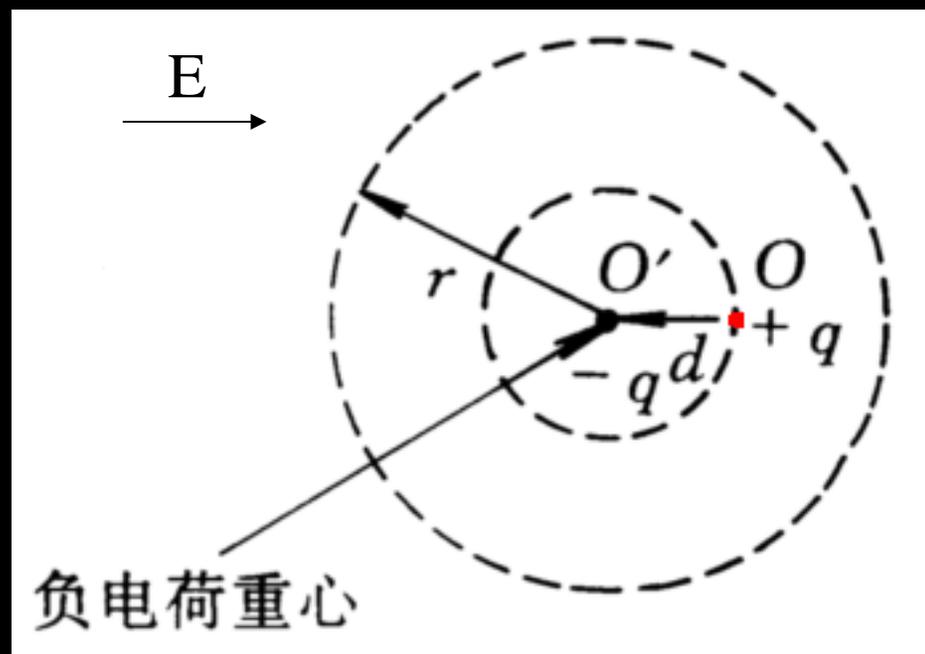


图1-14 (b) $E \neq 0$

电场力

$$F_1 = qE_e = ZeE_e$$

库仑引力

$$F_2 = \frac{q \cdot q'}{4\pi\epsilon_0 d^2} = \frac{Ze \left(-Ze \frac{d^3}{r^3} \right)}{4\pi\epsilon_0 d^2} = -\frac{Z^2 e^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

q' 是以 $0'$ 为中心, d 为半径的小球内电子荷电量

$$q' = \frac{4}{3} \pi d^3 \cdot \rho = \frac{4}{3} \pi d^3 \cdot \frac{-Ze}{\frac{4}{3} \pi r^3} = -Ze \left(\frac{d}{r} \right)^3$$

达到平衡时

$$F_1 = F_2$$



$$ZeE_e = \frac{Z^2 e^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$



$$Zed = 4\pi\epsilon_0 r^3 E_e$$

$$\therefore \mu_e = Zed = \alpha_e E_e$$



$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

电子位移极化率量值估算

以氢原子为例：半径 $r = 0.5 \text{ \AA}$

$$\begin{aligned}\alpha_e &= 4\pi\epsilon_0 r^3 \\ &= 4\pi \times 8.85 \times 10^{-12} \times 0.5^3 \times 10^{-30} \\ &= 0.139 \times 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2\end{aligned}$$

α_e 的数量级为 $10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ ，这一数值与实验数据没有多大差别。

由 $Zed = 4\pi\epsilon_0 r^3 E_e \longrightarrow d = \frac{4\pi\epsilon_0 r^3 E_e}{Ze}$

对氢原子，若 $E_e = 10^8 \text{Vm}^{-1}$

$$d = \frac{4\pi\epsilon_0 r^3 E_e}{Ze}$$

$$= \frac{4\pi \times 8.85 \times 10^{-12} \times 0.5^3 \times 10^{-30} \times 10^8}{1.6 \times 10^{-19}}$$

$$= 0.868 \times 10^{-14} \text{m}$$

位移d大约等于原子半径的 2×10^{-4} 倍，可见，在电子位移极化情形下，核的中心与电子云的中心相对位移是极其微小的。

(2) 圆周轨道模型

我们采用玻尔原子模型来考虑被研究原子。即，一个点电荷 $-q$ 沿着环绕电荷为 $+q$ 的原子核作轨道运行。

在电场作用下，电子轨道反电场方向移动一段小距离 d ，因此形成一感应偶极矩 μ_e 。 $\mu_e = qd$

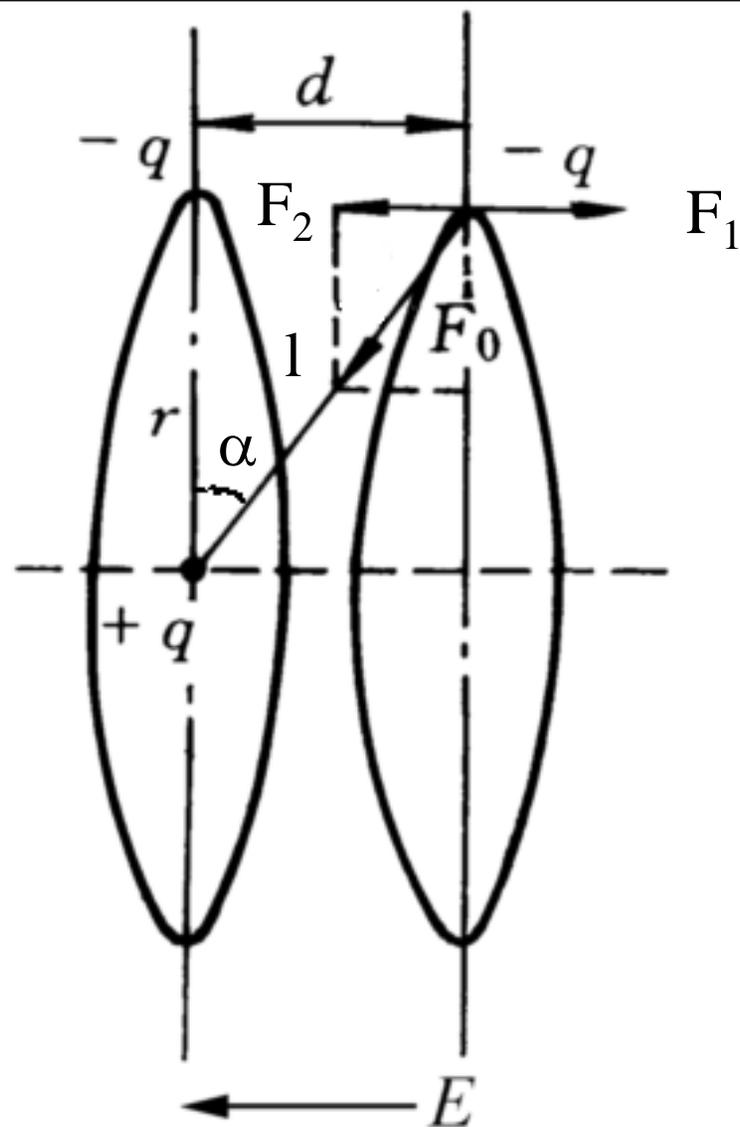


图1-15 圆周轨道模型

电子轨道受到两种力的作用，一为电场力 F_1 ，一为恢复力 F_2 ，恢复力等于电子与原子核之间的库仑引力 F_0 在电场方向的分量。

电场力

$$F_1 = qE_e$$

恢复力

$$F_2 = F_0 \cdot \sin \alpha = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 l^2} \cdot \sin \alpha$$

而

$$l^2 = r^2 + d^2$$

$$\sin \alpha = \frac{d}{l} = \frac{d}{(r^2 + d^2)^{1/2}}$$

恢复力 $F_2 = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(r^2 + d^2)} \frac{d}{(r^2 + d^2)^{1/2}} = \frac{-q^2 d}{4\pi\epsilon_0(r^2 + d^2)^{3/2}}$

在电场作用下，位移 $d \ll r$ ，此时，上式可写成

$$F_2 = \frac{-q^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

达到平衡时，电场力=恢复力，即

$$qE_e = \frac{q^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$\rightarrow q \cdot d = 4\pi\epsilon_0 r^3 \cdot E_e$$

$$\therefore \mu_e = qd = \alpha_e E_e$$

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

当我们考察同类原子的一个集体时，则所有原子的电子轨道是随机取向的，电子轨道的平面并不都垂直于电场方向。

分两种情况：

①若电场强度比较低，原子的电子轨道在空间是连续分布的

$$\alpha_e = \frac{4}{3} \pi \varepsilon_0 r^3$$

②若电场强度足够高，使所有原子的电子轨道平面都垂直于电场方向，则

$$\alpha_e = 4 \pi \varepsilon_0 r^3$$

表1-2 离子半径的计算及测量结果比较

离子	球状简原子模型 $a = \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/3} (nm)$	圆周轨道模型 (2b) $a = \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/3} (nm)$	X射线测量 a (nm)
O^{2-}	0.111	0.176	0.132
F^-	0.102	0.160	0.133
Na^+	0.091	0.142	0.101
Mg^{2+}	0.087	0.136	0.075
S^-	0.129	0.202	0.169
Cl^-	0.121	0.190	0.172
K^+	0.110	0.172	0.130
Ca^{2+}	0.105	0.165	0.102

3、电子位移极化结论

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

- (1) 同一族元素的 α_e 自上而下地增加。因为电子轨道上的电子总数增加，外轨道半径增大，电子与原子的联系减弱，在电场作用下，电子云易于变形。
- (2) 同一周期中，元素由左向右， α_e 大小不定。因为一方面，随轨道上的电子数的增加，产生电子位移极化的电子数增加，电子位移极化率也增加；另一方面，电子轨道半径也可能减小，电子位移极化率将会下降。这两种因素互相影响，视哪一种因素为主而定。

3、电子位移极化结论

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

(3) 离子的电子位移极化率的变化规律与原子的
大致相同，随离子半径及价电子数的增加而增
加。一般负离子的电子位移极化率比正离子的
电子位移极化率要大。

(4) 实测电子位移极化率与理论结果仍有差别，
 α_e 并不完全等于 $4\pi\epsilon_0 r^3$ ，但研究发现，

$\frac{\alpha_e}{4\pi\epsilon_0 r^3}$ 值大的粒子对极化贡献大，如：Pb²⁺、

O²⁻、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺ 等。表1-5。

3、电子位移极化结论

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

(5) 电子位移极化率与温度无关，因为温度的改变只影响电介质组成粒子的热运动，对原子或离子的半径影响不大。

(6) 电子位移极化完成的时间非常短，在 10^{-14} ~ 10^{-15} s之间。属快极化的形式。没有损耗。

(7) 电子位移极化发生在所有的介质中。

二、离子位移极化

- 1、定义：在离子晶体中，除存在电子位移极化以外，在电场作用下，还会发生正、负离子沿相反方向位移形成的极化，叫离子位移极化。

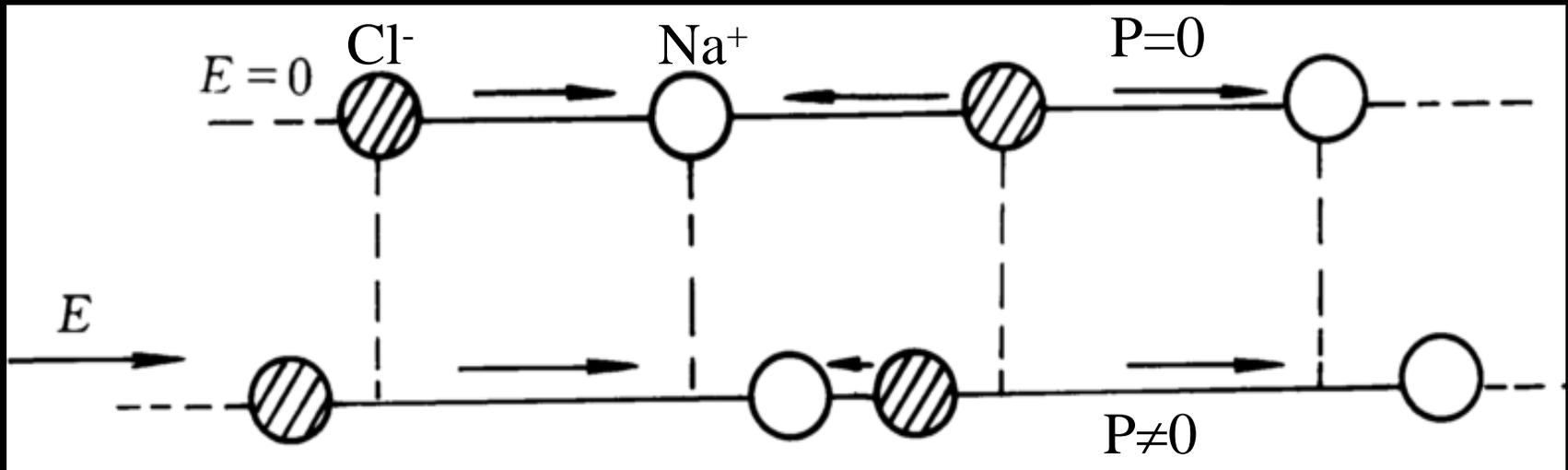


图1-17 离子位移极化模型（一维）

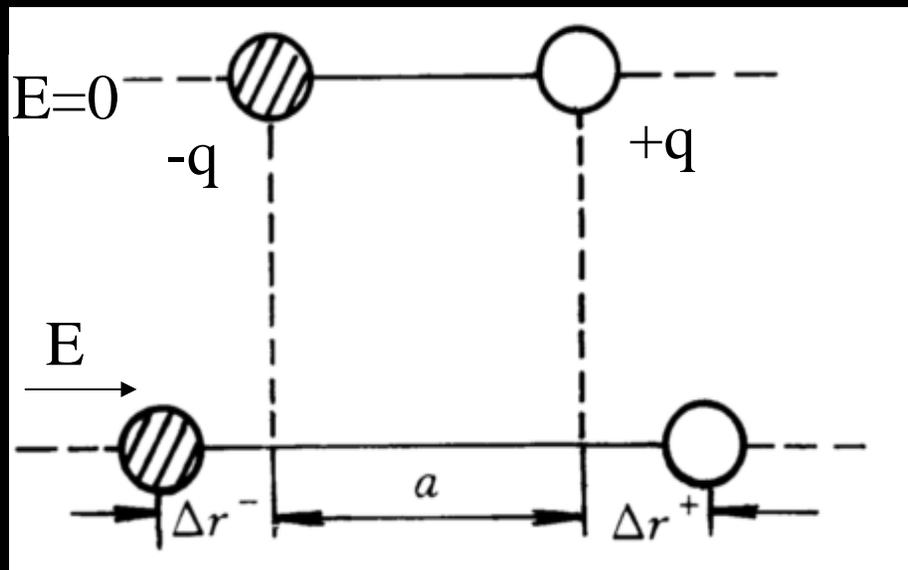
离子位移极化产生的偶极矩为

$$\mu_a = \alpha_a E_e$$

离子
位移
极化
率

2、求解 α_a

取一维格子中两个异性离子组成的分子，来估算 α_a 的数量级。



$E=0$ ，荷电量为 q 的正、负离子处于平衡位置，相隔间距为 a 。

$E \neq 0$ ，加上电场以后，正、负离子在电场力作用下彼此相对位移 $\Delta r = \Delta r^+ + \Delta r^-$ ，若离子位移 Δr 不是很大时，正、负离子之间的作用力可以看作弹性恢复力。

当电场力与弹性恢复力相等时，正、负离子处在新的平衡位置上，此时

弹性联系系数

$$qE_e = K\Delta r$$

$$\Delta r = \frac{qE_e}{K}$$

又 $\because \mu_a = q\Delta r = \alpha_a E_e$

$$\alpha_a = \frac{q^2}{K}$$

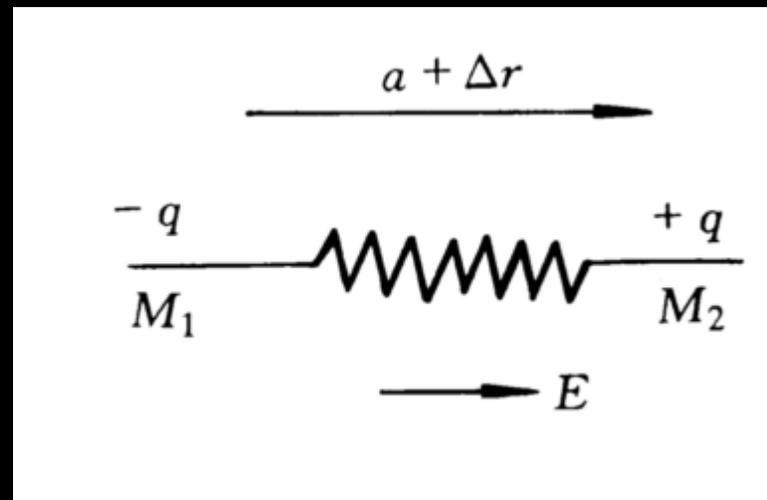
所以只要求出K，即可求出 α_a 。

K=?

两种求K值的方法：

(1)用谐振子模型求取K值

设正、负离子的质量分别为 m_1 、 m_2 ，本征谐振角频率为 ω_0 ，本征谐振频率为 f_0 。



则离子对的折合质量

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\therefore \frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\therefore \omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$\therefore K = 4\pi^2 f_0^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

注意到

$$f_0 = \frac{C}{\lambda}, m_1 = \frac{M_1}{N_0}, m_2 = \frac{M_2}{N_0}$$

代入

$$K = 4\pi^2 f_0^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



$$K = \frac{4\pi^2 C^2 M_1 M_2}{\lambda^2 (M_1 + M_2) N_0}$$

$$\therefore \alpha_a = \frac{q^2}{K} = \frac{N_0 q^2 \lambda^2 (M_1 + M_2)}{4\pi^2 C^2 M_1 M_2}$$

C为光速； λ 为吸收波长；可由离子对的吸收光谱求出。
 M_1 ， M_2 分别为正、负离子的原子量。

(2)根据离子对相互作用能求取K值

①一维

孤立的一对离子间的相互作用能

$$U(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{4\pi\epsilon_0 r^n}$$

r 为两离子的间距；
 b 、 n 均为由实验确定的晶格参数，一般晶体， $n \approx 9$ 。

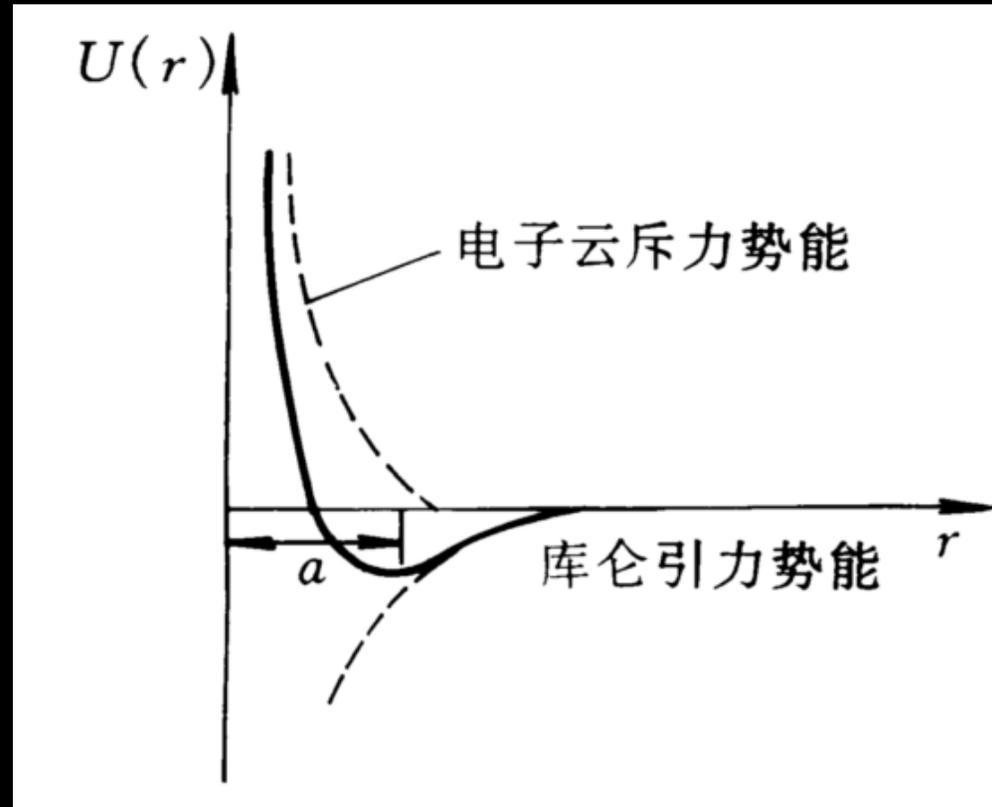


图1-20 离子间相互作用势能

当没有外电场时，离子处于平衡位置， $r=a$ ，此时，势能 $U(r)$ 具有极小值，即

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=a} = 0$$

由此可以得到

$$b = \frac{a^{n-1} q^2}{n}$$

将b值代入

$$U(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{4\pi\epsilon_0 r^n}$$

则

$$U(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{a^{n-1} q^2}{4\pi\epsilon_0 n r^n}$$

加上外电场以后，离子发生相对位移，离子间的距离 $r=a+\Delta r$ ，由于 $\Delta r \ll a$ ，所以可将相互作用势能 $U(r)$ 在晶格常数 a 处展开：

$$U(r) = U(a) + \left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=a} (r-a) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=a} (r-a)^2 + \dots$$

令

$$K = \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=a}$$

将 K 代入上式，并略去 $r-a$ 的高次项，得：

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2} K (r-a)^2$$

两异性离子间的作用力 $F = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = -K(r-a) = -K\Delta r$

K即是所求弹性联系系数

解得

$$K = \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=a} = \frac{(n-1)q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3}$$

所以

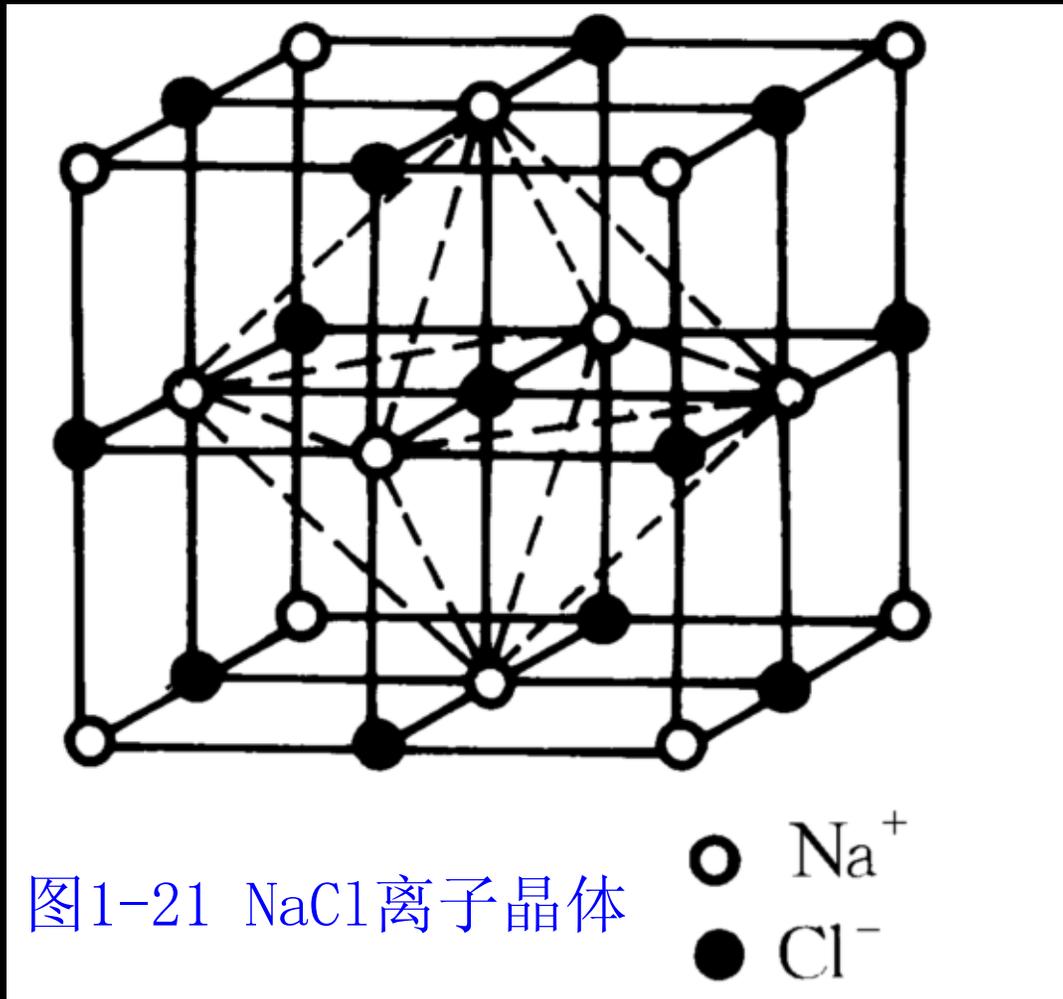
$$\alpha_a = \frac{q^2}{K} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{n-1}$$

由于离子在晶体内是密堆积，所以可近似认为晶格常数a等于正离子半径 r_+ 与负离子半径 r_- 之和，所以孤立的一对离子的位移极化率

$$\alpha_a = \frac{4\pi\epsilon_0 (r_+ + r_-)^3}{n-1}$$

②三维

推导方法原则上与一维情形下的推导过程相同。不同的是必须考虑晶体的结构、被考察离子周围其他所有的离子（包括同性、异性离子）对它的作用。



以某一负离子作为被考察离子，并处在坐标的原点。

- 与被考察离子最邻近的6个正离子的距离为 r ，这6个正离子与被考察离子之间的库仑引力势能为
$$-6e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$$
- 与被考察离子次邻近的是相距 $\sqrt{2}r$ 的12个负离子，它们之间的库仑引力势能为
$$12e^2 / 4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r$$
- 再远一点的是相距 $\sqrt{3}r$ 的8个正离子，与被考察离子的库仑引力势能为
$$-8e^2 / 4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r$$

因此，氯化钠晶体中的一个离子与周围其他离子的库仑引力势能为

$$U_1(r) = - \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

A为马德隆常数，与晶体结构有关。对NaCl晶体， $A=1.75$ 。

由于离子间电子云斥力随距离增加迅速减少，所以可只考虑与被考察离子最邻近的6个正离子的电子云斥力势能

$$U_2(r) = \frac{6b}{4\pi\epsilon_0 r^n}$$

这样

$$U(r) = U_1(r) + U_2(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-A \frac{e^2}{r} + 6 \frac{b}{r^n} \right)$$

和一维情形类似，在无外电场（ $E=0$ ）的平衡态时，晶体的势能最小，即满足

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=a} = 0$$

求得的晶格参数为

$$b = \frac{Aa^{n-1}e^2}{6n}$$

当加上外电场时，NaCl晶体点阵中的离子相对位移 Δr 。这样，就被考察离子而言，受到周围离子相互作用势能将发生改变。但是，由于同号离子位移相同，相对位置不变，故而同号离子间的相互作用势能也不变，所以，总势能的改变仅由异号离子的相互作用而引起。

被考察离子与周围异号离子的相互作用势能

$$U(r) = \sum_{i=1}^n U_1(r_i) + \sum_{i=1}^n U_2(r_i)$$

库仑引力势能之和

库仑斥力势能之和

弹性联系系数

$$K = \left. \frac{\partial^2 U(r_i)}{\partial r_i^2} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left[\sum_{i=1}^n U_1(r_i) \right] \right|_{r=a} + \left. \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left[\sum_{i=1}^n U_2(r_i) \right] \right|_{r=a}$$

由于NaCl晶体的对称性

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left[\sum_{i=1}^n U_1(r_i) \right] \right|_{r=a} = 0$$

$$K = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left[\sum_{i=1}^n U_2(r_i) \right]_{r=a}$$

NaCl晶体的被考察离子与6个正离子之间的电子云斥力势能为

$$\sum_{i=1}^6 U_2(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Aa^{n-1} \cdot e^2}{6n(a - \Delta r)^n} + \frac{Aa^{n-1} \cdot e^2}{6n(a + \Delta r)^n} + \frac{4Aa^{n-2} \cdot e^2}{6n(a^2 + \Delta r^2)^{n/2}} \right]$$

所以

$$K = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \left[\sum_{i=1}^6 U_2(r_i) \right]_{r=a} = \frac{A(n-1) \cdot e^2}{12\pi\epsilon_0 a^3}$$

氯化钠离子晶体的离子位移极化率为

$$\alpha_a = \frac{e^2}{K} = \frac{12\pi\epsilon_0 a^3}{A(n-1)}$$

以A=1.75代入上式得：

$$\alpha_a = 4\pi\epsilon_0 \frac{a^3}{0.58(n-1)}$$

n的取值范围在7~11之间。

3、离子位移极化结论

- (1)离子位移极化完成的时间约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s，因此，在交变电场中，电场频率低于红外光频率时，离子位移极化便可以进行。是一种快极化形式，极化过程中不伴随能量的损耗。
- (2)离子位移极化率与电子位移极化率有相同的数量级，约为 10^{-40} F·m²。
- (3)随着温度升高，离子间的距离增大，它们之间的相互作用减弱，也就是弹性联系系数k变小，所以离子位移极化率随温度升高而增大，但增加很小。
- (4)离子位移极化只发生在离子键构成的晶体，如TiO₂、CaTiO₃等，或者陶瓷电介质中的结晶相内，而不会发生于气体或液体之中。

三、偶极子转向极化

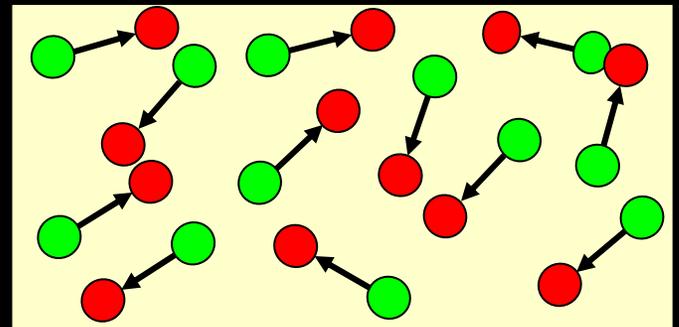
对象：极性电介质

(1) $E=0$ 时

假设电介质中包含有大量相同的极性分子，每个分子的固有偶极矩为 μ_0

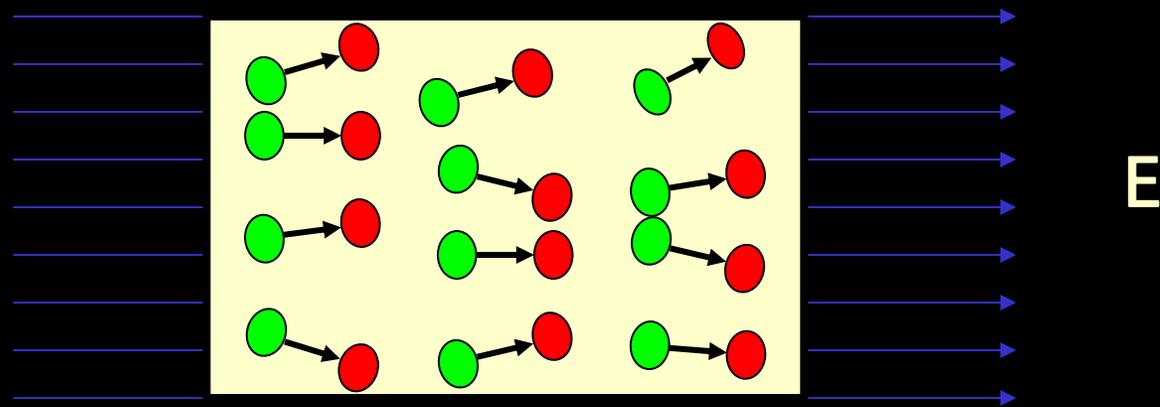
$$\mu_0 = ql$$

极性电介质内每个偶极分子分布无序化，宏观电矩为0。



(2) $E \neq 0$ 时

当极性分子受到外电场作用时，每个偶极子都会发生转向，竭力沿外电场方向排列。因为当偶极矩与外施电场方向相同时，偶极子的位能最小。其结果就是电介质整体来看，出现了沿外电场方向的宏观电矩。



需要指出，由于分子热运动的缘故，最终这种转向还是不大，并不能使所有分子都整齐地沿外电场方向排列，而是作用于极性分子的有效电场越强，极性分子沿电场方向的排列愈趋于整齐。

1、偶极子的转向极化定义：

在外电场作用下，因极性电介质分子的固有偶极矩沿电场方向的转向而产生的极化，称为偶极子的转向极化。

2、 α_d 的计算

偶极子转向极化过程所受到的三种力的作用：

- ①分子热运动的无序化作用
- ②电场的有序化作用
- ③分子之间的长程作用

为使研究的问题简化，在此忽略固有偶极矩的长程作用，即相当于电介质为极性气体的情形。

$E \neq 0$ 时

V_1 , V_2 分别为负电荷和正电荷在有效电场中的电势

θ 为偶极子与电场方向的夹角

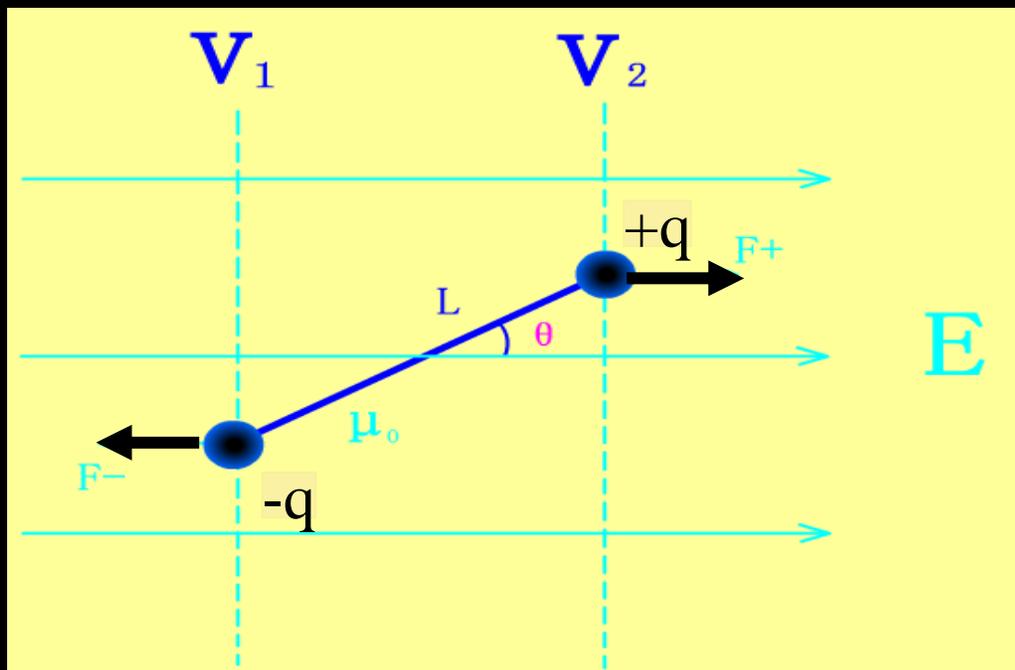


图1-22a 偶极子在电场中的势能

在外电场作用下，偶极分子在有效电场中的势能

$$U = U_- + U_+ = -q(V_1 - V_2) = -qE_e l \cos \theta = -\mu_0 E_e \cos \theta$$

对于气体, $E_e = E$

$$\therefore U = -\mu_0 E \cos \theta$$

根据麦克斯韦-波尔兹曼能量分配律，偶极子 μ_0 沿电场方向定向在空间 $\theta \sim \theta + d\theta$ 之间的几率为

$$\varpi = A e^{\frac{\mu_0 E \cos \theta}{kT}}$$

A为比例系数；

T为绝对温度；

k为波尔兹曼常数，

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

如果电介质单位体积的极性分子数为N，这时定向在 $\theta \sim \theta + d\theta$ 之间的极性分子数dN为

$$dN = N A e^{\frac{\mu_0 E \cos \theta}{kT}} d\Omega$$

为dθ角所对应的立体角

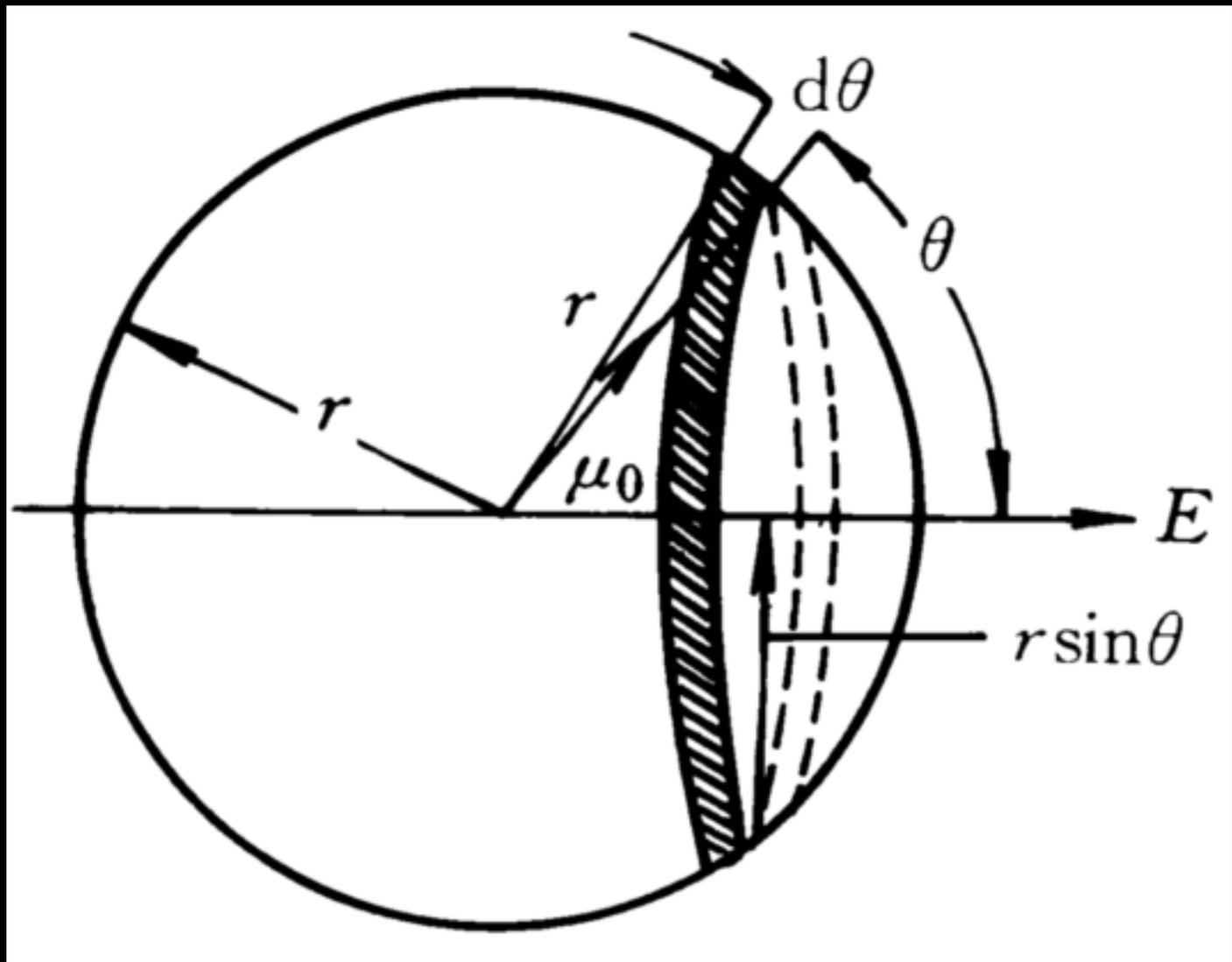


图1-22 (2) 偶极子的定向

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta$$

$$dN = NA e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\Omega$$


$$dN = 2\pi NA \sin \theta e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\theta$$

已知一个分子的固有偶极矩沿电场方向的分量为 $\mu_0 \cos \theta$ ，故沿电场方向总的电矩

$$\begin{aligned} M &= \int_{\Omega} \mu_0 \cdot \cos \theta \cdot dN \\ &= \int_0^{\pi} 2\pi N A \mu_0 \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\theta \end{aligned}$$

电介质极性分子总数

$$N_t = \int_{\Omega} dN = \int_0^{\pi} 2\pi N A \sin \theta \cdot e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\theta$$

偶极子沿电场方向的平均偶极矩为

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \frac{M}{N_t} = \frac{\int_0^\pi \mu_0 \cos \theta dN}{\int_0^\pi dN} \\ &= \frac{\int_0^\pi \mu_0 \cos \theta \sin \theta e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} d\theta}\end{aligned}$$

令

$$x = \frac{\mu_0 E \cos \theta}{kT}, a = \frac{\mu_0 E}{kT}$$

则

$$\bar{\mu} = \frac{\frac{\mu_0}{a} \int_{-a}^a x e^x dx}{\int_{-a}^a e^x dx}$$

$$= \mu_0 \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = \mu_0 L(a)$$

朗日凡函数

当温度不是太低， 电场不是太强，

即时， $\mu_0 E < kT$ 或 $a = \frac{\mu_0 E}{kT} < 1$

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$$

一般情况下， $E \leq 10^7$ V/m， $\mu_0 \approx 10^{-30}$ C·m， $T=300$ K，
计算得：

$$a = \frac{\mu_0 E}{kT} = \frac{10^{-30} \times 10^7}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 0.024 \ll 1$$

所以 $a < 1$ 的条件很好满足

当 $a \ll 1$ 时,

$$L(a) \approx \frac{a}{3} = \frac{\mu_0 E}{3kT}$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 L(a) = \frac{\mu_0^2 E}{3kT}$$

偶极子转向极化率为

$$\alpha_d = \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

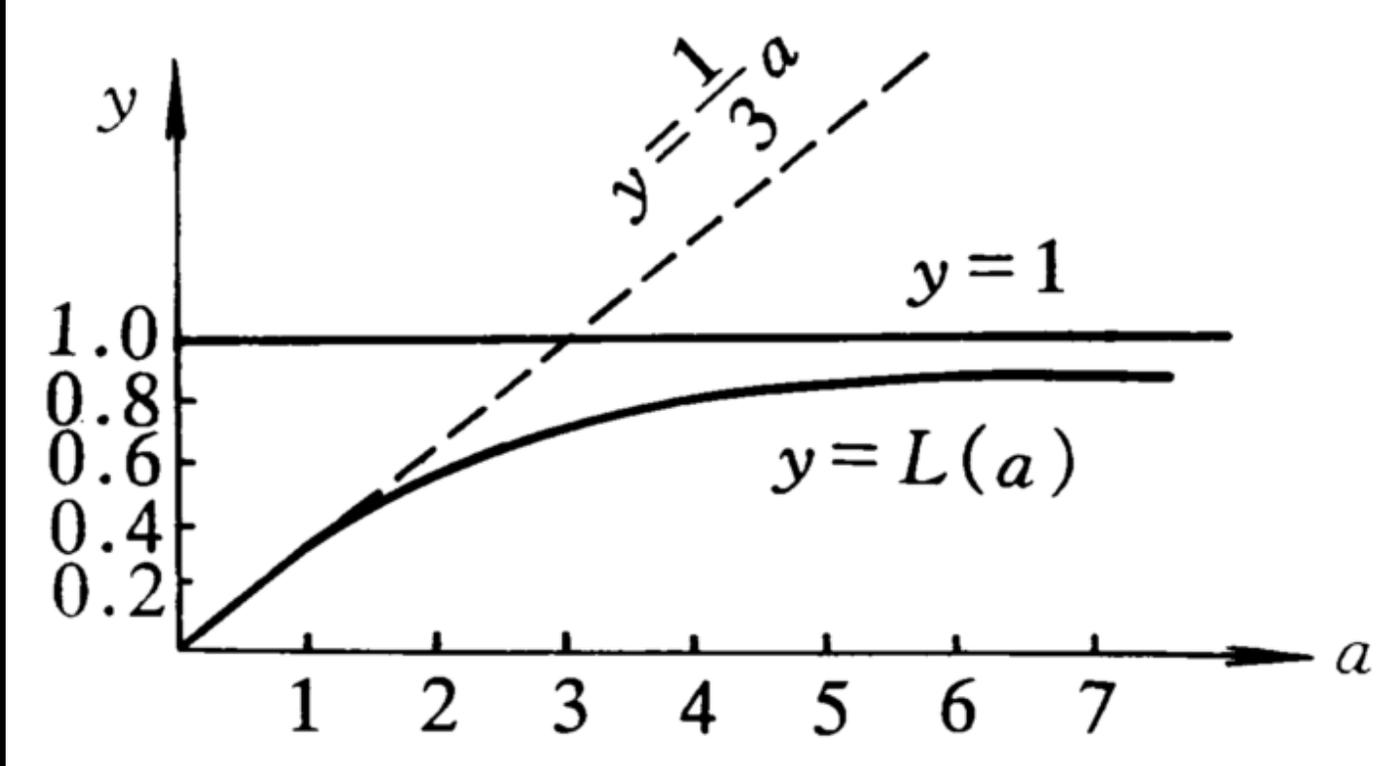


图1-23 朗日凡函数

当 $a \rightarrow \infty$ ，即 $\mu_0 E \gg kT$ ， $L(a) \rightarrow 1$ ，则

$$\bar{\mu} = \mu_0 L(a) = \mu_0$$

转向极化出现饱和，所有偶极子均沿电场方向排列。

3、偶极子转向极化结论

- (1)偶极子的转向极化建立的时间约为 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ s 或更长，所以在不高的频率乃至工频的交变电场中，就可能发生极化跟不上电场变化的情况：出现介电系数减小，介质损耗角正切增大。是一种慢极化。
- (2)偶极子的转向极化存在于极性电介质中。
- (3)偶极子转向极化率与温度有关，温度升高， α_d 下降。

四、热离子松弛极化

1、定义：在电介质内，弱联系的带电质点在电场作用下作定向迁移，使局部离子过剩，在电介质内部建立起电荷的不对称分布，从而形成电矩。这种由弱系离子（质点）建立起的极化叫作热离子松弛极化。

(1) 弱系离子：指杂质或缺陷离子。

能量状态比较高，不那么稳定，容易被激活。

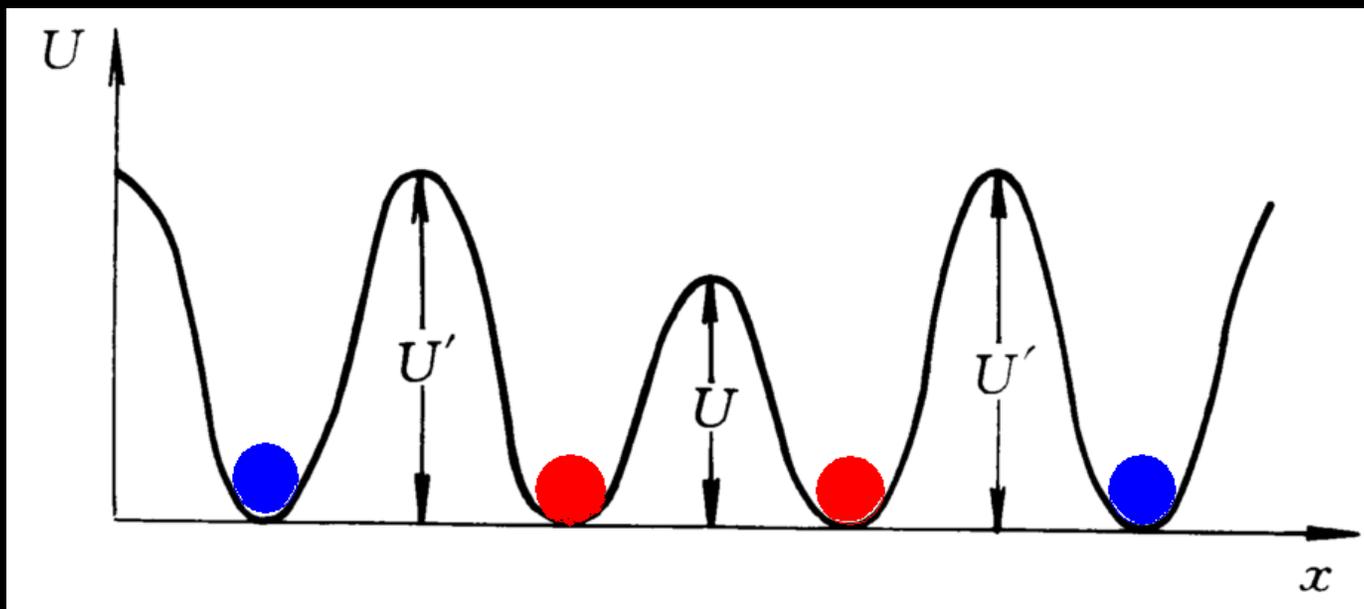
(2) 强系离子：离子键结构的电介质中，处在晶格结点上的正、负离子。

能量最低，也最稳定。

(3) 离子势垒曲线

缺陷区域的势垒（即离子的激活能）远小于正常结点区的势垒， $U' > U$ 。

(4) “松弛”极化：这是一种与热运动有关的极化形式，当极化完成的时间较长、外加电场的频率比较高时，极化方向的改变往往滞后于外电场的变化，这种现象称为“松弛”，此种极化形式就叫“松弛”极化。



对于含有杂质的离子晶体，应具有哪些极化形式？

- 电子位移极化——由电子和原子核引起
- 离子位移极化——正、负强系离子引起
位移只在离子间距范围
- 热离子松弛极化——由弱系离子引起，位
移在几个离子间距范围

2、求热离子松弛极化率 α_T

(1) $E=0$ 时

假设弱系离子的势垒高度为 U ，平衡位置A和B之间的距离为 δ ，离子在平衡位置的热振动频率为 ν 。

未加上电场时，离子在A、B两位置的能量状态是相等的。所以根据波尔兹曼的能量分布律，在单位时间内，离子由A位置向B位置或从B位置向A位置跃迁的几率是相等的。

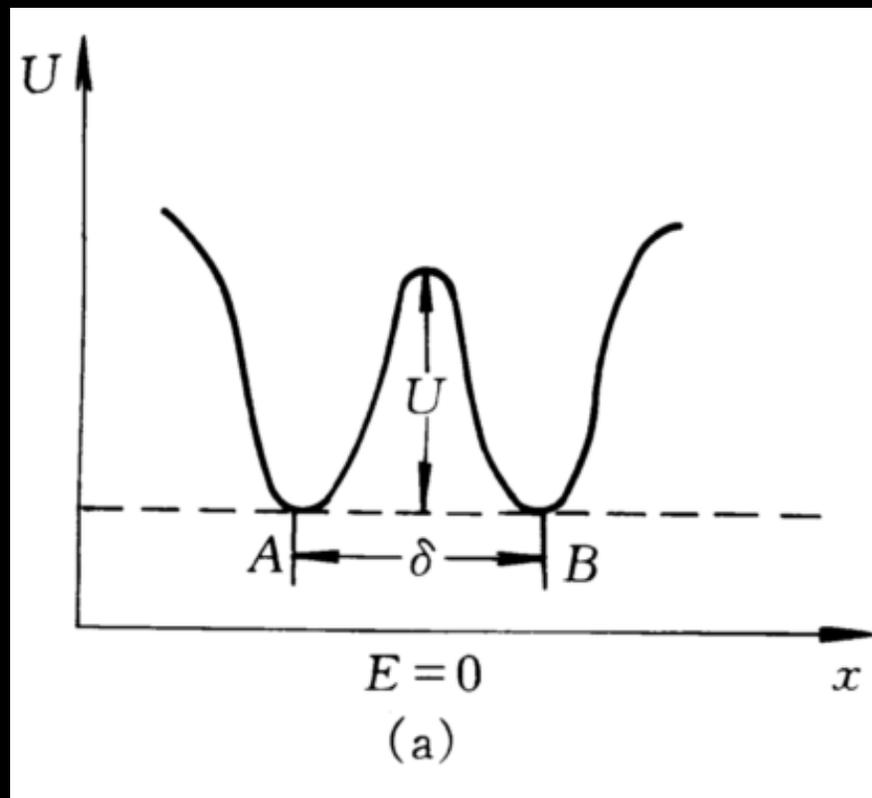


图1-25 弱系离子势垒曲线

$$\omega_{AB} = \omega_{BA} = \nu e^{-U/kT}$$

(1) $E=0$ 时

离子在A、B位置之间来回跃迁，平均来说，A、B位置上的离子数是相等的。若设单位体积中的弱系离子数为 N ，沿三维空间每一轴向运动的离子数为 $N/3$ ，其中一半沿正向、一半沿负向运动。所以从A位置向B位置跃迁或从B位置向A位置跃迁的离子数为 $N/6$ 。从宏观上来看，离子不存在定向跃迁，热离子的随机分布不会被破坏，宏观电矩为零。

(2) $E \neq 0$ 时

沿x轴正向加上均匀电场，离子在电场中的势能随距离作线性变化，这时总势能曲线是原势能曲线与斜直线之和。

势垒高度

$$A \rightarrow B: U - \Delta U$$

$$B \rightarrow A: U + \Delta U$$

ΔU 为加上电场以后，在 $\frac{\delta}{2}$ 距离上引起的势能变化。设 q 为离子的电荷，则

$$\Delta U = \frac{q \delta E_e}{2}$$

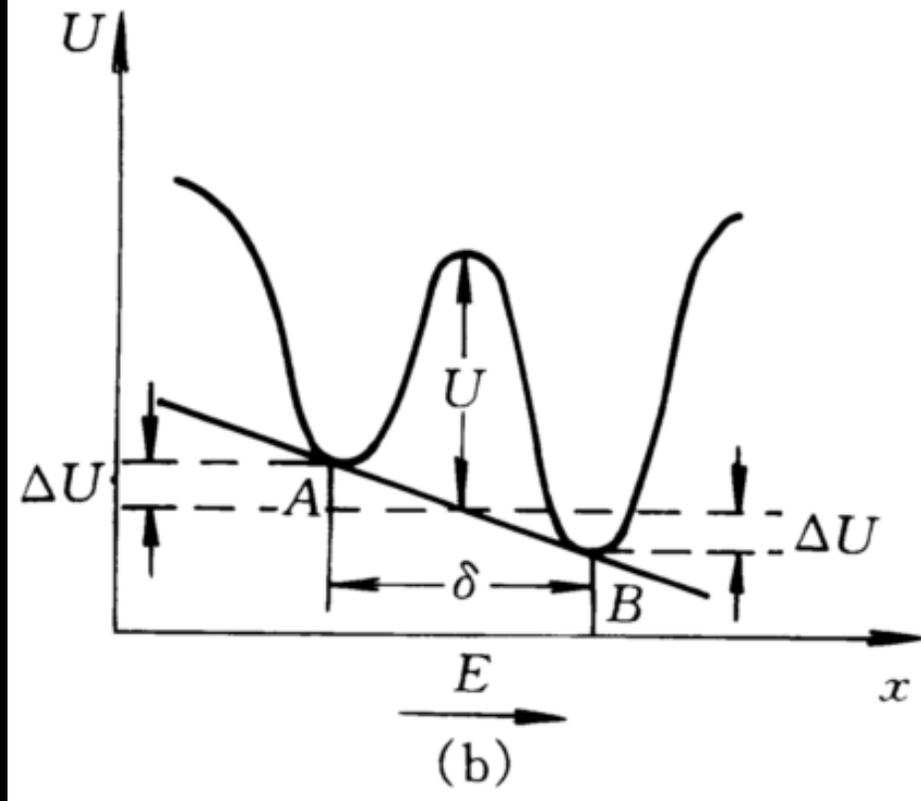


图1-25 弱系离子势垒曲线

单位时间内，沿电场方向由A位置跃迁到B位置的几率为

$$\omega_{AB} = \nu e^{-\frac{(U-\Delta U)}{kT}}$$

逆电场方向由B位置跃迁到A位置的几率为

$$\omega_{BA} = \nu e^{-\frac{(U+\Delta U)}{kT}}$$

可见 $\omega_{AB} > \omega_{BA}$

离子处在B位置的几率增加了，处在A位置的几率减少了，离子的分布状态将随时间而发生变化。

在某一时刻，A位置上的离子数减少 ΔN ，则B位置上增加了 ΔN 。单位时间、单位体积内 ΔN 的变化应等于正向跃迁的离子数减去反向跃迁的离子数，即

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta N}{dt} &= \left(\frac{N}{6} - \Delta N \right) \nu e^{-(U-\Delta U)/kT} - \left(\frac{N}{6} + \Delta N \right) \nu e^{-(U+\Delta U)/kT} \\ &= \frac{N}{6} \nu e^{-U/kT} \left(e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT} \right) - \Delta N \nu e^{-U/kT} \left(e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT} \right) \end{aligned}$$

若等式两边都乘以

$$\frac{e^{U/kT}}{\nu \left(e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT} \right)} \quad \text{令} \quad = \tau$$

则

$$\frac{d\Delta N}{dt} = \left(\frac{N}{6} \cdot \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} - \Delta N \right) \frac{1}{\tau}$$

$$\frac{d\Delta N}{dt} = \left(\frac{N}{6} \cdot \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} - \Delta N \right) \frac{1}{\tau}$$

求解这一微分方程，注意当 $t=0$ 时， $\Delta N=0$ ，于是

$$\Delta N = \frac{N}{6} \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$

ΔN 为单位时间、单位体积内沿电场方向由 A 位置向 B 位置过剩跃迁的离子数，离子的过剩跃迁破坏了晶体内部电荷的混乱分布，每一过剩跃迁的离子相当于在电场方向上形成了一个偶极子，所以，单位体积中的电矩

$$P_T = \Delta N \cdot \mu = \Delta N q \delta = \frac{N q \delta}{6} \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$

当外电场比较弱时， $\Delta U \ll kT$ ，则

$$e^{\pm \Delta U / kT} \approx 1 \pm \Delta U / kT$$

τ 为松
弛时间

$$\text{又} \quad \Delta U = \frac{q\delta E_e}{2}$$

$$\therefore \Delta N = \frac{N\Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) = \frac{Nq\delta}{12kT} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) E_e$$

$$P_T = \Delta N q \delta = \frac{Nq^2 \delta^2}{12kT} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) E_e$$

$$\tau = \frac{e^{U/kT}}{\nu \left(e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT} \right)} = \frac{1}{2\nu} e^{U/kT}$$

τ 为松弛时间，表示热离子极化强度建立的速度。
 讨论：(1) $U \downarrow \rightarrow \tau \downarrow$ (2) $T \uparrow \rightarrow \tau \downarrow$

$$P_T = \Delta N q \delta = \frac{N q^2 \delta^2}{12 k T} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) E_e$$

松弛极化的建立需要一定的时间：

$t=0, P_T=0; \quad t \uparrow \rightarrow e^{-t/\tau} \downarrow \rightarrow P_T \uparrow$

理论上，当 $t \uparrow \rightarrow \infty$ 时， $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ ，极化达到一种稳定状态。

当 $t \rightarrow \infty$ 时，极化达到稳定，此时

$$\Delta N = \frac{Nq\delta}{12kT} E_e$$

$$P_T = \frac{Nq^2\delta^2}{12kT} E_e$$

$$\alpha_T = \frac{q^2\delta^2}{12kT}$$

估算松弛时间 τ 的数量级

固体中离子的本征振动频率 $\nu = 10^{13} \text{ Hz}$

而弱系离子的振动频率较低，约为 $\nu = 10^{12} \text{ Hz}$

由实验所知，它的活化能 $U = 10^{-5} \text{ J}$

则室温下 $T = 300 \text{ K}$

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{U/kT} = \frac{1}{2 \times 10^{12}} \exp\left(\frac{10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ s}$$

$$T = 600 \text{ K}$$

$$\tau \approx 8.8 \times 10^{-8} \text{ s}$$

3、热离子松弛极化结论

- (1) 热离子松弛极化完成的时间在 $10^{-10} \sim 10^{-2}$ s之间，是一种慢极化，极化过程伴随着能量的损耗。
- (2) 热离子松弛极化率与温度有关，温度升高， α_T 降低。
- (3) 热离子松弛极化只能在由离子组成的或含有离子杂质的介质中出现。

五、空间电荷极化

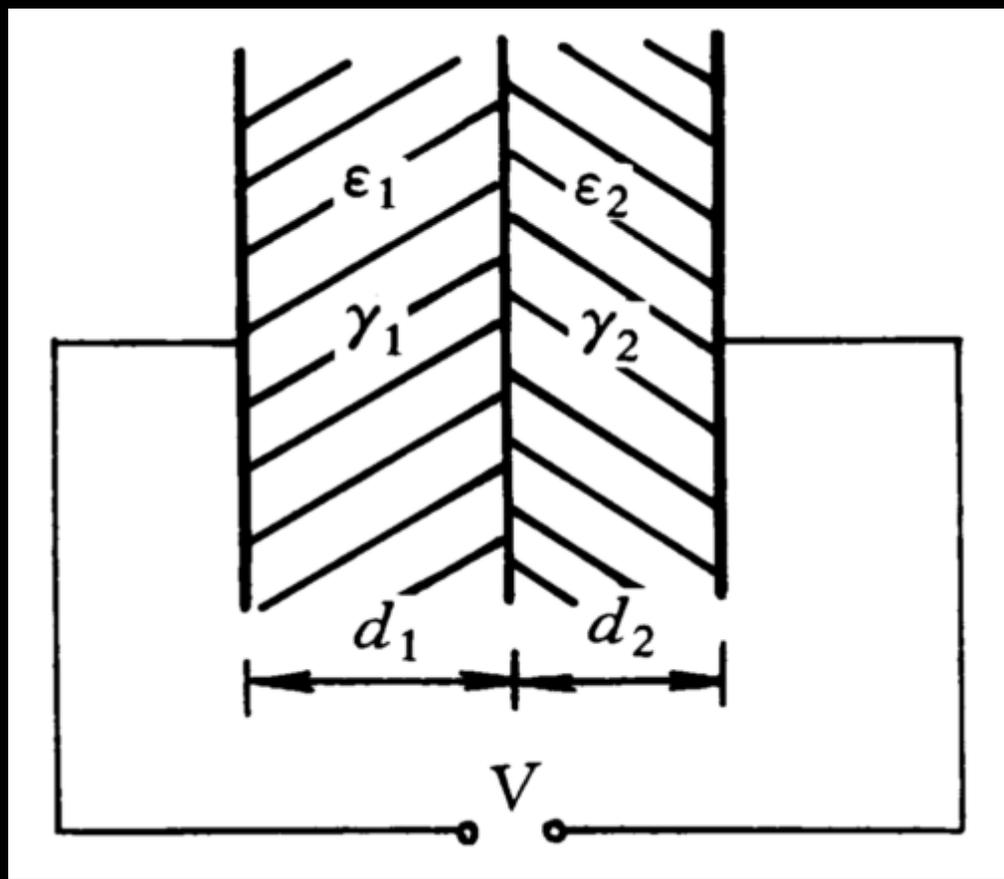
- 1、定义：电介质中的自由电荷载流子（正、负离子或电子）可以被缺陷和不同介质的分界面所捕获，形成空间电荷的局部积累，使电介质中的电荷分布不均匀，产生宏观电矩。这种极化称为空间电荷极化或夹层、界面极化。

空间电荷极化是不均匀电介质也就是复合电介质在电场作用下的一种主要的极化形式。

2、空间电荷极化的极化过程

以最简单的双层电介质为例说明

由两种不同电性的电介质串联组合成一双层介质电容器，其厚度各为 d_1 、 d_2 ， ϵ_1 与 ϵ_2 、 γ_1 与 γ_2 分别表示第一、第二层电介质的介电系数和电导率。



(1) 始态

在电压刚加上的瞬间，电源电压对电容器立即充电，双层介质的界面上电位移 D 必须连续：

$$D_1 = D_2$$



$$\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2$$

双层电介质中的电场强度按介电系数分布

又因为

$$V_1 = E_1 d_1, V_2 = E_2 d_2, V = V_1 + V_2$$

得到

$$E_1 = \frac{\varepsilon_2 V}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}, E_2 = \frac{\varepsilon_1 V}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}$$

(2) 过渡态

第一层中的传导电流密度 $J_1(t) = \gamma_1 E_1(t)$

第二层中的传导电流密度 $J_2(t) = \gamma_2 E_2(t)$

如果 $\epsilon_1 < \epsilon_2, \gamma_1 > \gamma_2$ 电场方向由介质1→2

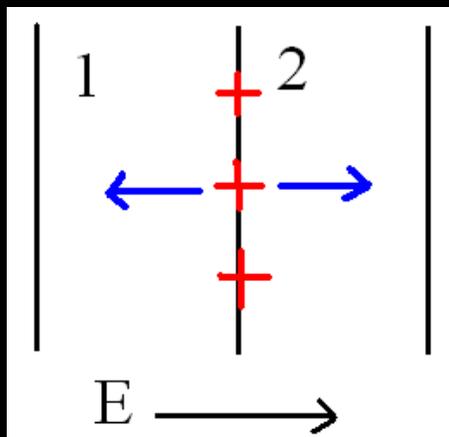
$$\because \epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$$

$$\epsilon_1 < \epsilon_2$$

$$E_1 > E_2$$

$$\gamma_1 > \gamma_2$$

$$J_1 > J_2$$



必然在双层介质分界面上积聚正电荷，形成空间电荷极化。

空间电荷极化导致 $E_1 \downarrow$, $E_2 \uparrow$

$$J(t) = \gamma E(t)$$

$J_1 \downarrow$, $J_2 \uparrow$

$J_1 = J_2$, 分界面上自由电荷积聚停止, 达到稳态。

$J_1 > J_2$, 继续在双层介质分界面上积聚正电荷。

(3) 稳态

$$J_1 = J_2$$



$$\gamma_1 E_1 = \gamma_2 E_2$$

双层介质中的电场强度按电导率分布

又因为 $V_1 = E_1 d_1, V_2 = E_2 d_2, V = V_1 + V_2$

得到

$$E_1 = \frac{\gamma_2 V}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}, E_2 = \frac{\gamma_1 V}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

3、求全电流密度J和双层介质分界面上积聚的电荷密度 σ

(1) 求全电流密度J

因为双层电介质界面上的全电流密度必须连续，
所以

$$J = \gamma_1 E_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = \gamma_2 E_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt}$$

传导电流密度

位移电流密度

$$\because V = V_1 + V_2 = E_1 d_1 + E_2 d_2$$

$$E_2 = \frac{V - E_1 d_1}{d_2}$$

$$dE_2 = -\frac{d_1}{d_2} dE_1$$

把 E_2 , dE_2 代入全电流密度公式, 得到:

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 d_1} E_1 = \frac{\gamma_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 d_1} V$$

令

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 d_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

τ 为时间
常数

代入上式, 得:

$$\frac{dE_1}{E_1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} V} = -\frac{1}{\tau} dt$$

积分结果

$$E_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} V + A \cdot V e^{-t/\tau}$$

把初始条件 $t=0$ 时， $E_1 = \frac{\varepsilon_2 V}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}$ 代入上式，

求出

$$A = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

所以

$$E_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} V + \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} \right) V e^{-t/\tau}$$

同理可以求得：

$$E_2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} V + \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} \right) V e^{-t/\tau}$$

双层电介质中全电流密度为

$$\begin{aligned} J &= \gamma_1 E_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} \\ &= \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} V + \frac{(\varepsilon_1 \gamma_2 - \varepsilon_2 \gamma_1)^2 d_1 d_2}{(\varepsilon_2 d_1 + \varepsilon_1 d_2)^2 (\gamma_2 d_1 + \gamma_1 d_2)} V e^{-t/\tau} \end{aligned}$$

(2) 求双层介质分界面上积聚的电荷密度 σ

过渡态，由于双层介质中的传导电流密度分别为

$$J_1(t) = \gamma_1 E_1(t), J_2(t) = \gamma_2 E_2(t)$$

流经双层电介质界面的净传导电流密度为

$$J_1 - J_2 = \frac{\gamma_1 \varepsilon_2 - \gamma_2 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} V e^{-t/\tau}$$

双层电介质界面积聚的电荷密度 σ 为

$$\sigma = \int_0^{\infty} (J_1 - J_2) dt = \frac{\varepsilon_0 (\gamma_1 \varepsilon_2 - \gamma_2 \varepsilon_1)}{\gamma_2 d_1 + \gamma_1 d_2} V$$

把上式中等号右边分子、分母都乘以 $\frac{1}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ ，得：

$$\sigma = \int_0^{\infty} (J_1 - J_2) dt = \frac{\varepsilon_0 \left(\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} - \frac{\gamma_2}{\varepsilon_2} \right)}{\gamma_2 d_1 + \gamma_1 d_2} V$$

如果

$$\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} > \frac{\gamma_2}{\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2, \gamma_1 > \gamma_2$$

积聚正电荷

$$\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} < \frac{\gamma_2}{\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2, \gamma_1 < \gamma_2$$

积聚负电荷

$$\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} = \frac{\gamma_2}{\varepsilon_2}$$

不积聚电荷，空间电荷极化消失

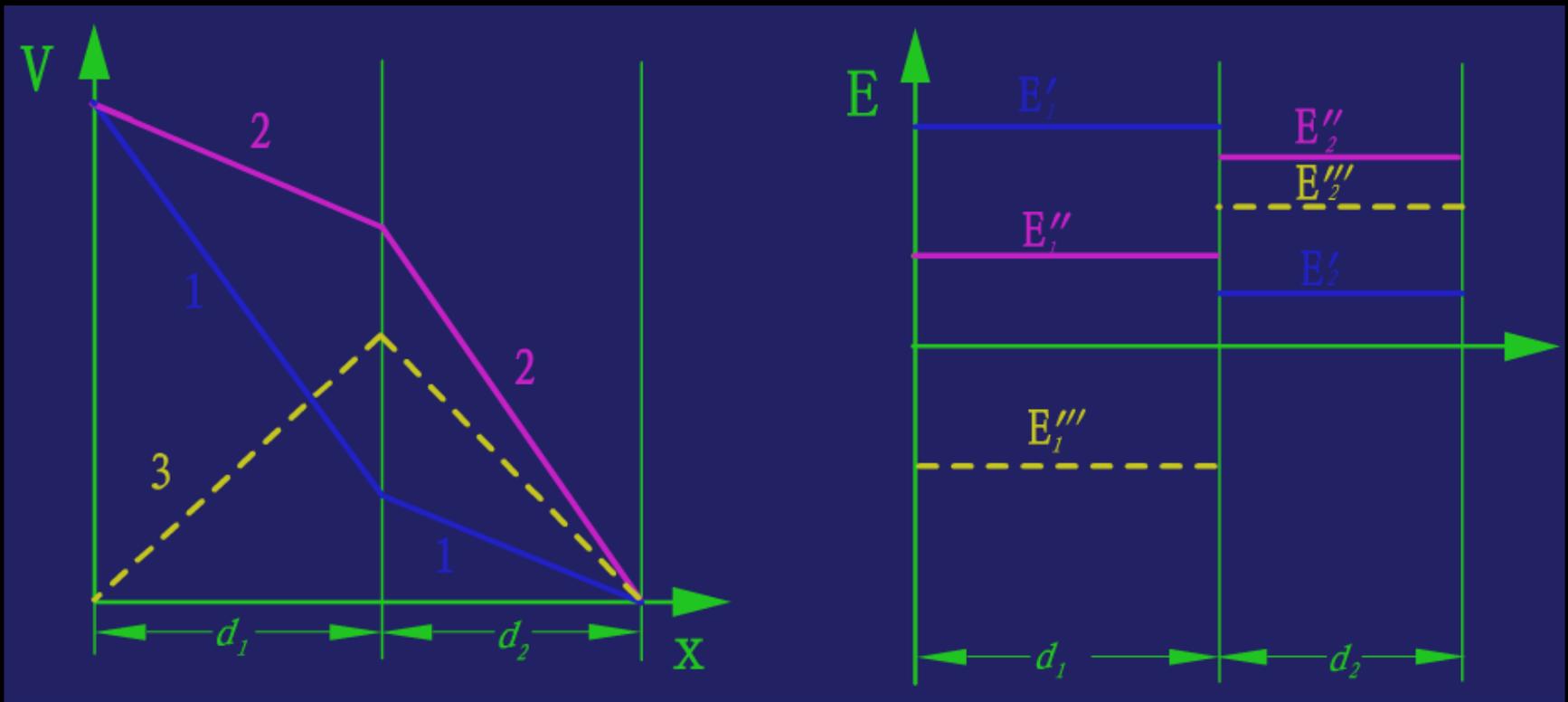


图1-27 双层介质电容器电压与电场分布
 1—加上电压;2—稳态;3—断开电压(电极短路)
 条件: $\epsilon_1 < \epsilon_2$, $\gamma_1 > \gamma_2$, $d_1 = d_2$

第五节内容小节

- 电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化、空间电荷极化的定义、机理
- 电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化的极化率的推导过程及结果
- 空间电荷极化的过程，及始态、稳态下电场和电压的分布情况
- 电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化的规律性结论

第六节 电介质的介电系数及其温度系数

利用克劳休斯方程
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \frac{E_e}{E}$$

可以求出电介质的介电系数。但是由于物质结构的复杂性，实际求解过程存在困难，表现在：

- ① 电介质的有效电场的计算是一个复杂又困难的问题。
- ② 由于 N 、 α 等与温度有关，电介质的介电系数亦随温度发生变化。

平板电容器的电容量为：

$$C = \frac{\varepsilon_r S}{36\pi d} \times 10^{-9}$$
$$= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} = 8.85 \times 10^{-12} \cdot \frac{\varepsilon_r S}{d}$$

一、 电容温度系数和介电系数的温度系数

1、 电容温度系数的定义

$$\alpha_c = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dT} - \frac{1}{d} \frac{dd}{dT}$$

即温度每变化一度时，电容量的相对变化率。

2、 介电系数的温度系数

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT}$$

即温度每变化一度时，介电系数的相对变化率

二、气体电介质的介电系数

气体（极性和非极性）：由于密度小，分子间距离大，相互间的作用可以忽略，所以

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

在压力不太大时气体电介质的 $\epsilon_r = 1$

故： $E_e = E$

1、非极性气体电介质的介电系数

- 单原子气体，相同原子组成的双原子气体以及具有对称结构的多原子气体均为非极性气体介质。如：氦、氢、氮、氧、甲烷
- 极化形式为电子位移极化
- 介电系数近似保持麦克斯韦关系 $\epsilon_r \approx n^2$

另外，由 $P_e = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)E = N\alpha_e E$

$$\longrightarrow \epsilon_r = 1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0}$$

2、极性气体电介质的介电系数

- 极性气体电介质如：HCL、SO₂、SF₆、CH₃Cl、CCl₃F等，这些分子具有固有的偶极矩 μ_0 。
- 极化形式为电子位移极化和偶极子转向极化
- 极性分子的偶极矩为
- K-M方程变为

$$\mu = \mu_0 + \alpha E$$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

在光频范围内，只有电子位移极化

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0}$$

两式相减，得

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

在光频下，麦克斯韦关系成立 $\varepsilon_\infty = n^2$



$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

若

$$\varepsilon_r = 1$$

则

$$\varepsilon_r = n^2 + \frac{N}{\varepsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

3、混合气体电介质的介电系数

对m种气体混合组成的气体，其K-M方程为

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_{e_j} + \frac{\mu_{0j}^2}{3kT} \right)$$

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_m = \sum_{j=1}^m N_j$$

对压力不太大的气体， $\varepsilon_r = 1$ ，于是有

$$\varepsilon_r = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{\varepsilon_0} \left(\alpha_{e_j} + \frac{\mu_{0j}^2}{3kT} \right)$$

三、液体电介质的介电系数

1、非极性液体和弱极性液体

- 四氯化碳、苯、二甲苯、变压器油、电缆油、汽油、煤油等都属于这类电介质。

- 以电子位移极化为主

- 适用K-M方程

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0}$$

- 介电系数一般在2.5左右，仍近似保持麦克斯韦关系

$$\epsilon_r = n^2$$

2、极性液体电介质

- 甲醇、丙醇、丁酸乙脂、苯胺、水等属于这类电介质。
- 极化形式为电子位移极化和偶极子转向极化。
- K-M方程对极性液体不适用

对极性液体在非极性液体中的稀释溶液，K-M方程却是适用的。这主要因为此时可近似地视极性分子为周围大量非极性分子所隔离，认为 $E''=0$ 不会产生较大的误差，这时K-M方程应该计及组成溶液的各成分对极化的贡献：

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2)$$

$N_1\alpha_1$ 为溶剂分子密度与极化率（仅含电子位移极化）的乘积； $N_2\alpha_2$ 为溶质分子密度与极化率（含电子位移极化与偶极子转向极化）的乘积。

四、固体电介质的介电系数

1、非极性固体电介质的介电系数

(1)非极性固体电介质包括：

原子晶体：金刚石；

不含极性基团的分子晶体：晶体硫、萘等；

非极性高分子聚合物：聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯等。

(2)只存在电子位移极化, 极化率为 $\alpha = \alpha_e$

1、非极性固体电介质的介电系数

(3) 非极性固体电介质属于洛伦兹有效电场的适用范围，适用K-M方程及L-L方程

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty = n^2$$

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

(4)非极性固体电介质 α_e 的求解

把K-M方程对T求导，得

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \right) = \frac{1}{3\varepsilon_0} \alpha_e \frac{dN}{dT}$$



$$\frac{3}{(\varepsilon_r + 2)^2} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT}$$

因此，

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT}$$

$$\therefore \frac{1}{N} \frac{dN}{dT} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\beta_V$$



$$\alpha_\varepsilon = -\frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \beta_V$$

体积膨胀系数

对于固体电介质

$$\beta_V = 3\beta_L$$

线膨胀系数

$$\therefore \alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = -\frac{(\varepsilon_r + 2)(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r} \beta_L$$

(5)表1-8几种非极性固体电介质的性能总结

- $\varepsilon_r \approx n^2$ ，介电系数值不大，约在1.9~5.7之间
- α_ε 也不大， $\alpha_\varepsilon \approx -(2-3)\beta_L$ ，随温度的升高，介电系数减少，可作为补偿介电系数为正温度系数的电介质使用。

表1-8 非极性固体电介质的介电系数和折射率

项 目	电 介 质				
	金刚石	萘	聚乙烯	聚四氟乙 烯	聚苯乙烯
分子式	C	C ₁₀ H ₈	(C ₂ H ₄) _n	(C ₂ F ₄) _n	[CH ₂ CH(C ₆ H ₅)] _n
相对分子质量M	12	128	28	100	104
密度 ρ (g/cm ³)	3.5	1.15	0.92 ~ 0.95	2.2 ~ 2.3	1.04 ~ 1.06
线膨胀系数 β _L (10 ⁻⁴ /°C)	—	—	1~5	4 ~ 5	1
光折射率n	2.4	1.58	1.55	1.43	1.5 ~ 1.6
光折射率平方n ²	5.7	2.5	2.4	2.1	2.3 ~ 2.5
介电系数 ε	5.7	2.5	2.3 ~ 2.4	1.9 ~ 2.2	2.5 ~ 2.6
介电系数的温度系 数 (10 ⁻⁴ /°C)	—	—	-3 ~ -13	-8.5 ~ -11	-2.5

2、离子晶体电介质的介电系数

特指具有立方点阵结构的氯化钠型离子晶体

(1)发生电子位移极化和离子位移极化。极化率为

$$\alpha = \alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} + \frac{q^2}{K}$$

α_{e^+} 、 α_{e^-} 分别为正、负离子的电子位移极化率。

(2)适用于洛伦兹有效电场

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

(3)适用K-M方程:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} + \frac{q^2}{K} \right)$$

如果只有电子位移极化时:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} \right)$$

两式相减, 得

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{q^2}{K}$$

表1-9 碱卤晶体的介电系数

晶体	ϵ_s		$\frac{r_-}{r_+}$	$\frac{\alpha_-}{\alpha_+}$	晶体	ϵ_s		$\frac{r_-}{r_+}$	$\frac{\alpha_-}{\alpha_+}$
	计算值	实验值				计算值	实验值		
LiF	<0	9.2~10.0	1.71	32.3	KBr	8.2	4.6~4.81	1.45	5.4
LiCl	<0	11.05	2.32	126.7	KI	9.2	4.94~5.58	1.65	8.6
LiBr	<0	12.10	2.52	164.2	RbCl	--	4.60~5.20	1.21	2.3
LiI	<0	11.03	2.83	244.5	RbBr	8.2	4.70~4.87	1.32	3.0
NaCl	9.4	5.62~6.36	1.85	20.4	RbI	7.5	4.81~5.58	1.48	4.5
NaBr	12.9	5.99~6.33	2.00	26.9	CsCl	--	7.20	1.09	1.5
NaI	<0	6.15~6.60	2.25	40.1	CsBr	--	--	1.19	1.97
KF	9.7	6.05	1.00	1.2	CsI	--	5.65	1.33	2.93
KCl	7.7	4.50~4.98	1.36	4.2					

(4)由表1-9得出的结论

①锂盐晶体:正、负离子半径的比值与电子位移极化率的比值两者相差很大,计算的 ϵ_r 值与实验值相差也很大。这实际上是由于正、负离子所处的有效电场不同而引起的。

②钠盐晶体:其正、负离子半径比与电子位移极化率之比接近, ϵ_r 的计算值与实验值也比较接近,但相差仍较大,说明K-M方程在应用这种晶体的时候仍有修改的必要。

③钾、铷、铯盐晶体:其正、负离子半径比与电子位移极化率之比接近, ϵ_r 的计算值与实验值也比较一致。很明显, 只有在这种情况下, 在处理晶体中的有效电场时才可以假设极化时离子的电子云相互畸变不大, 而近似地保持球形, 并采用点偶极子的模型来计算, 洛伦兹球内的 $E'' = 0$, K-M方程的计算才是适用的。

(5) 碱卤晶体的 α_ε 的求解

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_{e^+} + \alpha_{e^-} + \frac{q^2}{K} \right)$$

把K-M方程对T求导

$$\begin{aligned} \alpha_\varepsilon &= \frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT} + \frac{-(\varepsilon_r + 2)^2}{9\varepsilon_0\varepsilon_r} N \frac{q^2}{K^2} \frac{dK}{dT} \\ &= -\frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{\varepsilon_r} \beta_L + \frac{-(\varepsilon_r + 2)^2}{9\varepsilon_0\varepsilon_r} N \frac{q^2}{K^2} \frac{dK}{dT} \end{aligned}$$

大于0

内容小节:

- 电容温度系数和介电系数的温度系数的定义式
- 非极性电介质（气体、液体、固体）的介电系数及介电系数的温度系数的求解
- 极性气体电介质的介电系数的求解
- 固体电介质—NaCl型的离子晶体的介电系数及介电系数的温度系数的求解

第七节 离子晶体电介质中的极化

一、低介电系数离子晶体的极化

- 通常将介电系数为5或以下的离子晶体归为低介晶体。
- 许多陶瓷介质的主晶相都是由低介电系数的离子晶体组成。
- 在低介电系数的离子晶体中，到目前为止，主要的研究工作都是针对碱卤晶体进行。
- 碱卤晶体是结构最简单的离子晶体，其主要的极化形式只有电子位移极化和离子位移极化。热离子的松弛极化只影响电介质的介质损耗角正切，对介电系数的影响不大。
- 应用K-M方程计算碱卤晶体的介电系数和实测结果比较相差甚远，甚至还会出现负的介电系数。这说明极化过程比理论分析复杂，为此不少的研究工作者对碱卤晶体的极化模型进行了各种修正和补充。

1、电子云重叠及对洛伦兹有效电场的修正

(1) 采用以洛伦兹有效电场为基础的L-L公式和K-M方程来计算晶体的光学介电系数 ϵ_{∞} 和静态介电系数 ϵ_s 时，计算值与实验值之间存在明显差别。

静态介电常数：指在直流电场（恒定电场）作用下，电介质的介电系数

$$\begin{aligned} E_e &= E_0 + E' + E'' \\ &= \frac{D}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} + 0 \\ &= E + \frac{P}{3\epsilon_0} \end{aligned}$$

(2) 分析产生差别的原因

- ① 与被考察离子最邻近的极化离子不能看成是点偶极子

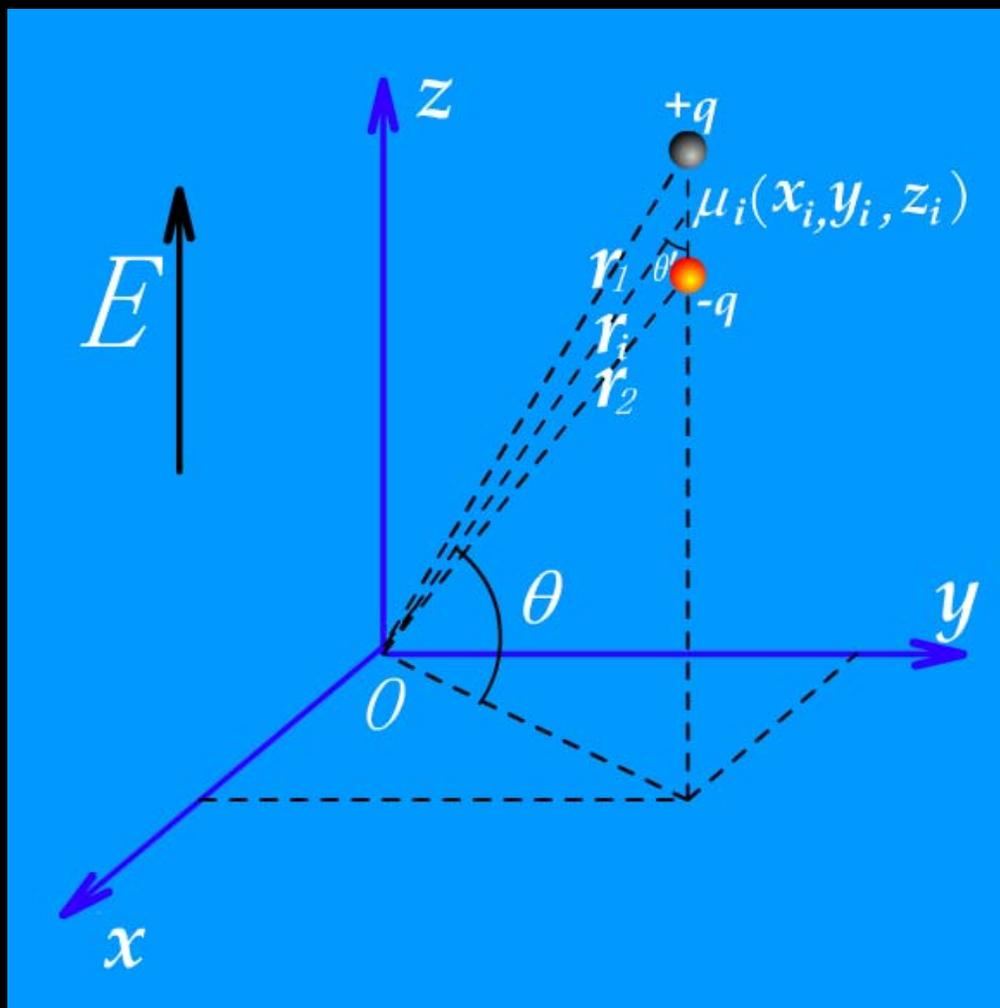


图1-12 点偶极子在中心 O 点产生的场强

②一个极化离子所建立的电场在理论和实际存在差别。

$$E''_{z_i} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{3\mu_i z_i^2 - \mu_i r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

当 $\theta' = 0$ 或 π 时, $\cos \theta' = \frac{z_i}{r_i} = \pm 1 \Rightarrow z_i^2 = r_i^2$

$$E''_{z_i} = \frac{\mu_i}{2\pi\epsilon_0 r_i^3}$$

理论上一个点偶极子建立的电场

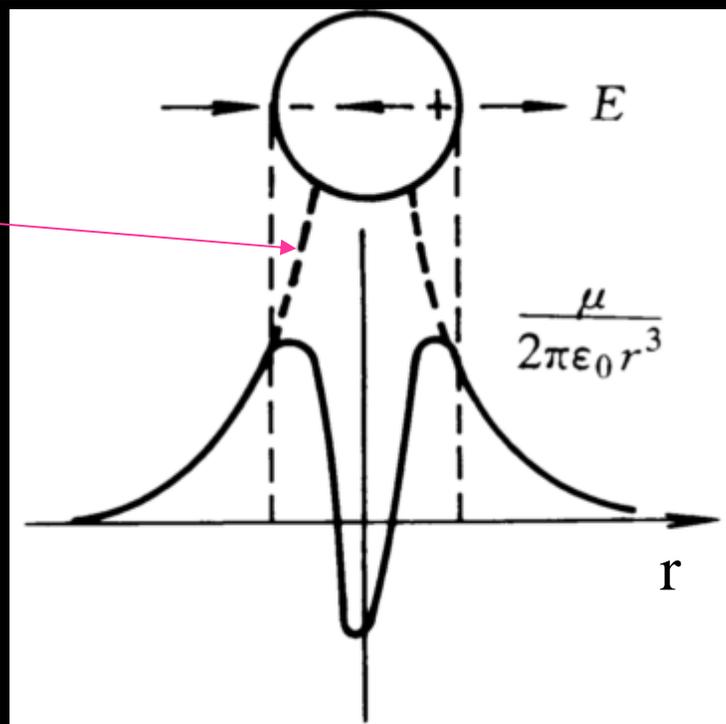
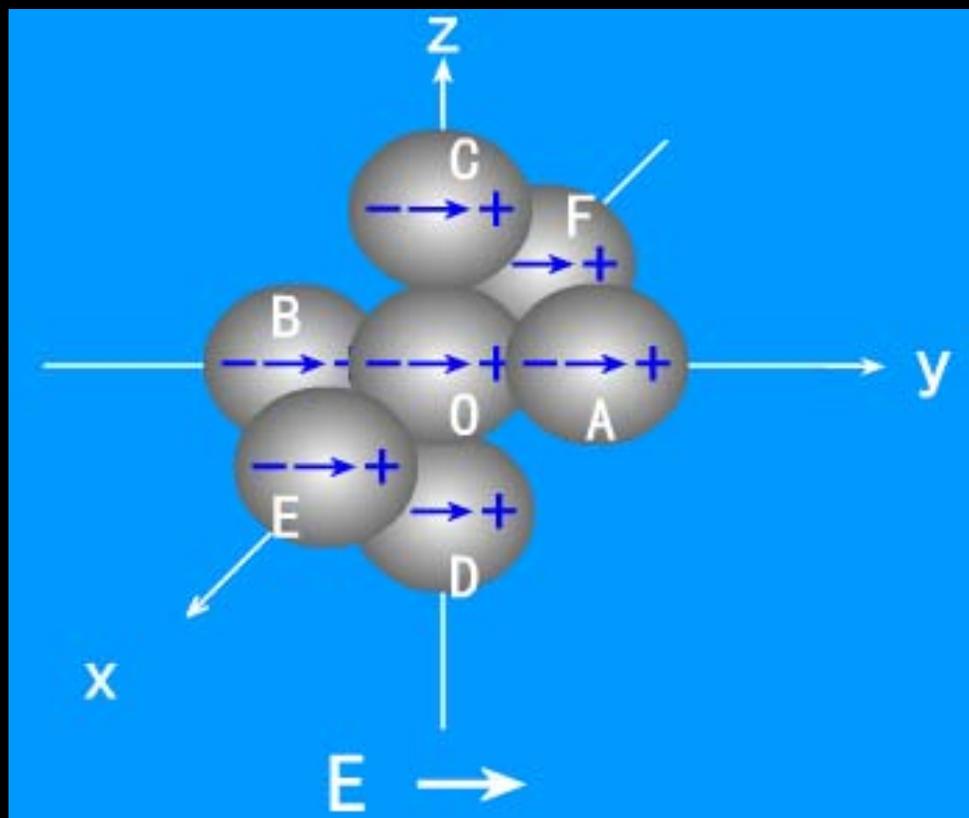


图1-31 极化离子所建立的电场

③被考察离子与周围离子的电子云存在一定程度的重叠和渗透，因此作用在被考察离子上的电场偏离了洛伦兹有效电场。



设外电场沿 y 轴方向，则所有离子的电子云均沿着 y 轴方向极化、变形，电子云的重叠而产生的偏差主要是由在 y 轴方向上的A、B两离子造成的。

图1-32 简立方晶体中离子的电子云的相互渗透

(3) 对有效电场的修正

如果A、B离子为点偶极子，它们在球心O处所建立的电场均为

$$E'' = \frac{\mu}{2\pi\epsilon_0 a^3}$$

其方向与外电场E同向，其中a为正负离子之间的间距，即晶格常数。

如果不认为A、B离子为点偶极子，而计及实际存在的电子云彼此有重叠、渗透的现象时，那么每个离子在球心处所建立的电场为

$$E'' = \frac{\beta\mu}{2\pi\epsilon_0 a^3}$$

β 是一个待定的系数，视离子间相互渗透的程度而异。

对C、D、E、F四个离子：在球心O处所建立的电场与点偶极子之间的偏差不会太大，这时相当于

$\theta' = \pi/2$ 的情形。

$$\cos \theta' = \frac{z_i}{r_i} = \cos \frac{\pi}{2} = 0 \Rightarrow z_i = 0$$

$$E''_{z_i} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{3\mu_i z_i^2 - \mu_i r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

$$E''_{z_i} = -\frac{\mu_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^3}$$

所以C、D、E、F四个离子所建立的电场均为

$$E'' = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 a^3}$$

其方向与外电场方向相反。

这样，考虑6个最邻近的离子作用在0点的场强为

$$E'' = 2 \left(\frac{\beta \mu}{2\pi\epsilon_0 a^3} \right) - 4 \left(\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 a^3} \right) = \frac{\beta - 1}{\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mu}{a^3} = \frac{\beta - 1}{\pi\epsilon_0} P$$

因此，作用在球心被考察离子上的有效电场为

$$E_e = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \frac{\beta - 1}{\pi\epsilon_0} P = E + \frac{\gamma}{3\epsilon_0} P$$

γ 称为内场修正因子

$$\gamma = 1 - \frac{3}{\pi} (1 - \beta)$$

(4) 求 ε_∞

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E = \sum_k N_k \alpha_{ek} E_e$$

$$E_e = E + \frac{\gamma}{3\varepsilon_0} P$$


$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\gamma(\varepsilon_\infty - 1) + 3} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek}$$

N_k 为单位体积中k类离子的个数；
 α_{ek} 为晶体中k类离子的电子位移极化率。

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\gamma(\epsilon_{\infty} - 1) + 3} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek}$$

讨论:

A、当 $\gamma = 0$ 时, $E_e = E$

$$\epsilon_{\infty} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek}$$

相当气体介质的情形

B、当 $\gamma = 1$, $E_e = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek}$$

L-L方程

2、离子的极化场



使离子发生电子位移极化的有效电场

(1)理论修正

认为：作用在正、负离子上使离子发生极化的极化场并不相同。

假设：正离子的电子云之间不存在相互渗透；
负离子的电子云之间也不存在相互渗透；
正负离子的电子云之间会有相当程度的重叠。

(2) 求 ϵ_{∞}

设:

α_1, α_2 — 表示正、负离子的电子位移极化率;

E_1 — 作用在正离子上的有效电场;

E_2 — 作用在负离子上的有效电场;

P_1 — 正离子极化提供的极化强度;

P_2 — 负离子极化提供的极化强度;

P — 总极化强度。 $P = P_1 + P_2$

N — 单位体积中的离子对数

$$E_1 = E + \frac{1}{3\varepsilon_0}(P_1 + \gamma P_2)$$

$$E_2 = E + \frac{1}{3\varepsilon_0}(P_2 + \gamma P_1)$$

$$P_1 = N\alpha_1 E_1 = N\alpha_1 \left[E + \frac{1}{3\varepsilon_0}(P_1 + \gamma P_2) \right]$$

$$P_2 = N\alpha_2 E_2 = N\alpha_2 \left[E + \frac{1}{3\varepsilon_0}(P_2 + \gamma P_1) \right]$$

$$P = P_1 + P_2$$

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E$$

消去P和E后，即得：

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{6N^2\alpha_1\alpha_2(\gamma-1) + 9\varepsilon_0 N(\alpha_1 + \alpha_2)}{9\varepsilon_0^2 - 3N(\alpha_1 + \alpha_2) + N^2\varepsilon_0\alpha_1\alpha_2(1-\gamma^2)} + 1$$

考虑两种极端情况：

A、当 $\gamma=0$ 时：

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{N\alpha_1}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_1}{3}} + \frac{N\alpha_2}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_2}{3}}$$

B、当 $\gamma=1$ 时：

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{\varepsilon_0 - \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{3}}$$

(3)讨论

以上我们只考虑了晶体的电子位移极化。由于对离子的极化电场有几种不同的处理方法，也就得到了好几个与晶体光学介电系数 ϵ_∞ 和离子的电子位移极化率 α 有关的公式。

第一种

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha_e \quad \text{——K-M方程}$$

第二种

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\gamma(\epsilon_\infty - 1) + 3} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek}$$

$$\gamma = 0, \quad \epsilon_\infty = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek} \quad (2-a)$$

$$\gamma = 1,$$

$$\frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{\varepsilon_{\infty} + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_k N_k \alpha_{ek} \quad (2-b)$$

第三种

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{6N^2 \alpha_1 \alpha_2 (\gamma - 1) + 9\varepsilon_0 N (\alpha_1 + \alpha_2)}{9\varepsilon_0^2 - 3N (\alpha_1 + \alpha_2) + N^2 \varepsilon_0 \alpha_1 \alpha_2 (1 - \gamma^2)} + 1$$

$$\gamma = 0,$$

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{N\alpha_1}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_1}{3}} + \frac{N\alpha_2}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_2}{3}} \quad (3-a)$$

$$\gamma = 1,$$

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{\varepsilon_0 - \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{3}} \quad (3-b)$$

从计算公式与实验结果的比较发现：

①当 ε_{∞} 的值较低时，所有计算公式的计算结果与实验值相近。说明，这时电场修正与否关系不大。

②而当 ε_{∞} 值比较高时，认为 $\gamma=0$ 的计算公式误差较小。这一结果说明，在估计离子的极化电场时，不必过多地计及 E_1' 和 E'' 的作用反而能够得出与实际相似的结果。可以认为，这是由于正负离子的电子云相互渗透的程度很深，以致于最邻近离子间的相互作用不仅在量值上，而且在方向上都与点偶极子模型不同。

$$E_e = E + E_1' + E''$$

相互抵消

$$E'' = \frac{\beta - 1}{\pi\varepsilon_0} P = -\frac{P}{3\varepsilon_0}$$

3、离子对的位移场



使离子发生位移极化的有效电场

这时考察的是电子位移极化与离子位移极化叠加时的情形。晶体介质中的正负离子在电场作用下，除了本身的电子云要发生形变之外，在电场方向上离子还会发生可逆的弹性位移。正离子沿电场方向移动 x_1 ，负离子逆电场方向移动 x_2 ，则正负离子间的相对位移 $x = x_1 + x_2$ 。假设全部位移 x 都由正离子完成。这样，离子位移极化提供的极化强度

$$P_a = Nqx$$

N 为单位体积中正、负离子的对数，
 q 为离子的荷电量。

考虑到正、负离子对发生相对位移时，同时还改变了与最邻近的正、负离子间的相互渗透。因此，正负离子对发生相对位移的位移场 E_a 取作以下形式：

$$E_a = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_a + \gamma P_1 + \gamma P_2)$$

正离子的极化场： $E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_a)$

负离子的极化场： $E_2 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_a)$

P_1 和 P_2 为正负离子的电子位移极化所提供的极化强度； γ 为内场修正因子。

$$P_1 = N\alpha_1 E_1 = N\alpha_1 \left[E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_a) \right]$$

$$P_2 = N\alpha_2 E_2 = N\alpha_2 \left[E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_a) \right]$$

$$P_a = N\alpha_a E_a = N\alpha_a \left[E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_a + \gamma P_1 + \gamma P_2) \right]$$

$$P = P_1 + P_2 + P_a$$

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E$$



ϵ_s

当 $\gamma = 0$ 时,

$$\varepsilon_S = 1 + \frac{N\alpha_1}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_1}{3}} + \frac{N\alpha_2}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_2}{3}} + \frac{N\alpha_a}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_a}{3}}$$

$$\varepsilon_S = \varepsilon_\infty + \frac{N\alpha_a}{\varepsilon_0 - \frac{N\alpha_a}{3}}$$

当 $\gamma = 1$ 时,

$$E_a = E_1 = E_2 = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} (P_a + P_1 + P_2) = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}$$

$$\frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha_a$$

K-M方程

4、离子的接触形变与接触形变系数

在考察离子对的位移场时，我们沿用了内电场修正因子 γ 对正负离子之间的相互渗透进行了修正。但是系数 γ 是在晶体中只存在电子位移极化的情况下引入的。严格地说，当正负离子发生相对位移时，离子间的相互渗透情况发生了变化。离子的电子云出现接触形变，电子云的形状由中心对称变成非对称形，因而建立起附加的偶极矩。离子的接触形变当然会影响有效电场，笼统地采用内场修正因子，虽然从计算方面来看也可以包含接触形变的因素在内，但其物理本质被掩盖了。

对于NaCl型晶体，为研究正负离子的接触形变，可考察其中以负离子为中心的配位多面体。设电场沿晶轴方向，取负离子为坐标原点。

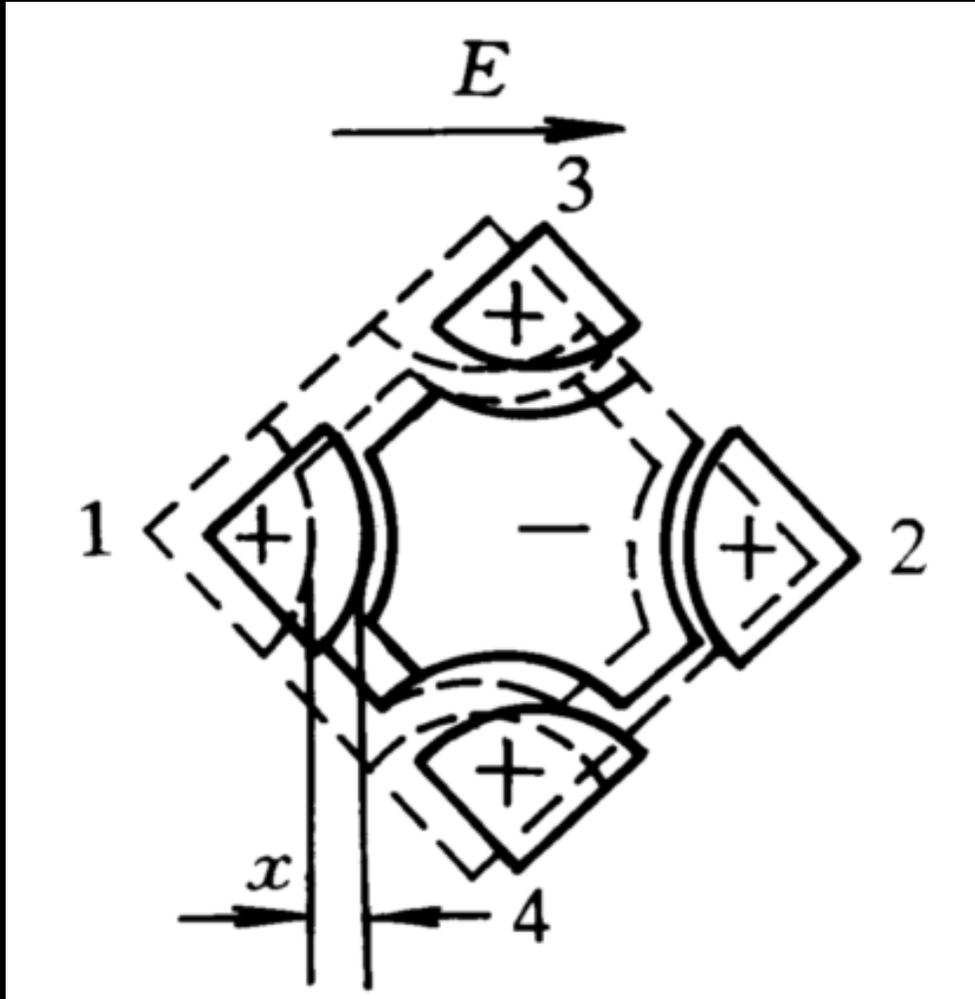


图1-33 NaCl型晶体中离子的接触形变

在电场作用下配位多面体的总偶极矩包括：

(1)正离子部分 $(M_{1/6})_6^+$ 相对于负离子沿着电场方向移动了 x ，形成了一个偶极矩 $\mu_a = qx$ 。

(2)正负离子的相对移动将使离子的电子云产生附加形变。

A、负离子左面的正离子把负离子的电子云推向右方，负离子右面的正离子则将负离子的电子云引向右方，建立起与 μ_a 反向的附加偶极 $-\mu'_2$ 。

B、反之，正离子的电子云也将被负离子沿着反电场方向斥向左方建立起与 μ_a 同向的附加偶极矩 μ'_1 。

(3)正负离子在电场作用下本身还会出现电子位移极化，设正离子极化形成的偶极矩为 μ_1 ，负离子极化形成的偶极矩为 μ_2 。
于是整个配位多面体的总的偶极矩为

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_a + \mu'_1 - \mu'_2 \\ &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_a \left(1 + \frac{\mu'_1}{\mu_a} - \frac{\mu'_2}{\mu_a} \right) \\ &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_a (1 + \xi_1 - \xi_2) \\ &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_a (1 - \xi) \end{aligned}$$

$$\xi_1 = \frac{\mu'_1}{\mu_a}$$

正离子的
接触形变
系数

$$\xi_2 = \frac{\mu'_2}{\mu_a}$$

负离子的
接触形变
系数

$$\xi = \xi_2 - \xi_1$$

晶体的接触形变系数

讨论:

- (1)离子的半径越大，电子位移极化率越高，接触形变也越严重。
- (2)负离子半径较大，其接触形变不能忽略。当正离子半径较大时，正离子的接触形变也不能忽略。
- (3)对于小正离子、大负离子组成的晶体，如锂盐晶体，接触形变相当严重，不容忽视。这就是K-M方程等公式对锂盐晶体失效的原因。
- (4)对于大正离子、小负离子晶体，例如钾、铷、铯盐晶体和部分钠盐晶体，正负离子的接触形变均不能忽视。但正负离子的接触形变常常能相互补偿。当 $\mu'_1 = \mu'_2$ 时， $\xi = 0$ ，此时仍可把晶体中的离子当作点电荷和点偶极子来处理。

表1-10 碱卤晶体的接触形变系数 ξ 值

正离子 \ 负离子	F	Cl	Br	I
Li	0.300	0.520	0.584	0.710
Na	0.411	0.511	0.550	0.613
K	0.193	0.442	0.506	0.571
Rb	0.058	0.334	0.502	0.538

5、理论上的困难和玻恩公式

(1)一切有关晶体极化的理论方面的工作都存在两方面的困难：

①难以准确计算晶体的内电场。

②离子位移极化率没有可靠的数据。

$$\alpha_a = \frac{e^2}{K} = \frac{12\pi\epsilon_0 a^3}{A(n-1)}$$

(2) 玻恩公式

以NaCl晶体为模型，且把晶体内部的有效电场视为宏观平均电场，即 $E_e = E$

设：

α_1 —Na⁺的电子位移极化率；

α_2 —Cl⁻的电子位移极化率；

α_a —NaCl离子的离子位移极化率；

N—单位体积的离子对数；

NaCl晶体的总极化强度 $P = N(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_a)E$

$$\because P = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E$$

$$\longrightarrow \epsilon_s = 1 + \frac{N}{\epsilon_0}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_a)$$

当只存在电子位移极化时，

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E$$

$$\because \varepsilon_\infty = n^2$$

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0 (n^2 - 1)}$$

$$P = N(\alpha_1 + \alpha_2) E$$

$$\varepsilon_0 (n^2 - 1) = N(\alpha_1 + \alpha_2)$$

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_a)$$

$$\varepsilon_s = n^2 + \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha_a$$

$$\epsilon_s = n^2 + \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_a$$

$$\alpha_a = \frac{q^2}{K} = \frac{N_0 q^2 \lambda^2 (M_1 + M_2)}{4\pi^2 C^2 M_1 M_2}$$

$$\rho = \frac{N}{N_0} (M_1 + M_2)$$


$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{N_0^2 e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^2} \cdot \frac{\rho \lambda^2}{M_1 M_2}$$

玻恩
公式

表1-11 玻恩公式的计算与实验数据比较

晶体	ϵ_{∞}	λ (μm)	ϵ_s 计算值	ϵ_s 实验值
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	97.0	8.1	11.2~12.6
TlCl	5.10	150	11.1	26.5~37.7
TlBr	5.41	202	11.0	29.8~32.7
RbCl	4.50	114	10.8	33.5~37.0
TiO ₂	7.30	39	25.8	110~114

结论:

(1) 用玻恩公式来计算NaCl、KCl等立方晶体的介电系数可以获得满意的结果，虽然对其他晶体误差大些，可也不致于得出荒谬的数值。

(2) 对于介电常数较大的离子晶体，用玻恩公式计算所得结果与实验结果相差很大，这说明对于介电常数较大的晶体介质，取晶体内部的有效电场等于宏观平均电场是不恰当的。

内容小节:

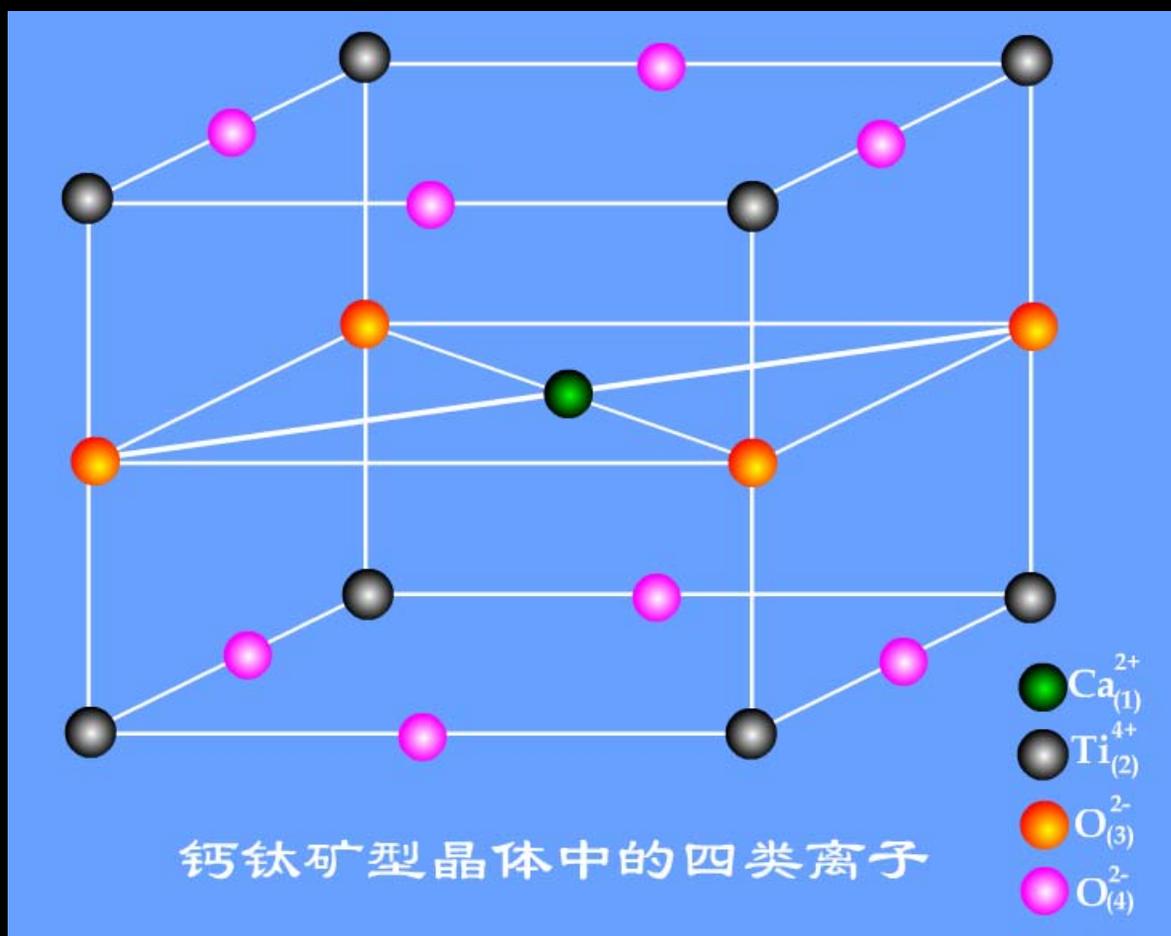
以碱卤晶体为模型研究了低介电系数离子晶体的极化，修正了有效电场，并导出相应的计算介电常数的公式。

- 电子云重叠及对洛伦兹有效电场的修正
- 离子的极化场
- 离子对的位移场
- 离子的接触形变
- 玻恩公式

在这种不断循环的作用下，最后，晶体中的钛离子发生了很大的位移，氧离子的电子云发生了强烈的畸变，钛、氧离子上的有效内电场均大大增加，晶体处在强烈的极化状态下，也就使得晶体的静态介电系数上升到一个很高的数值。由以上的分析可知，在这类晶体中，离子位移极化与电子位移极化之间的相互作用是关键性的因素，这两种极化形式通过特殊晶体构造的“耦合”作用，大大地加强了晶体的有效内电场。

5、对钙钛矿型晶体结构系数的讨论

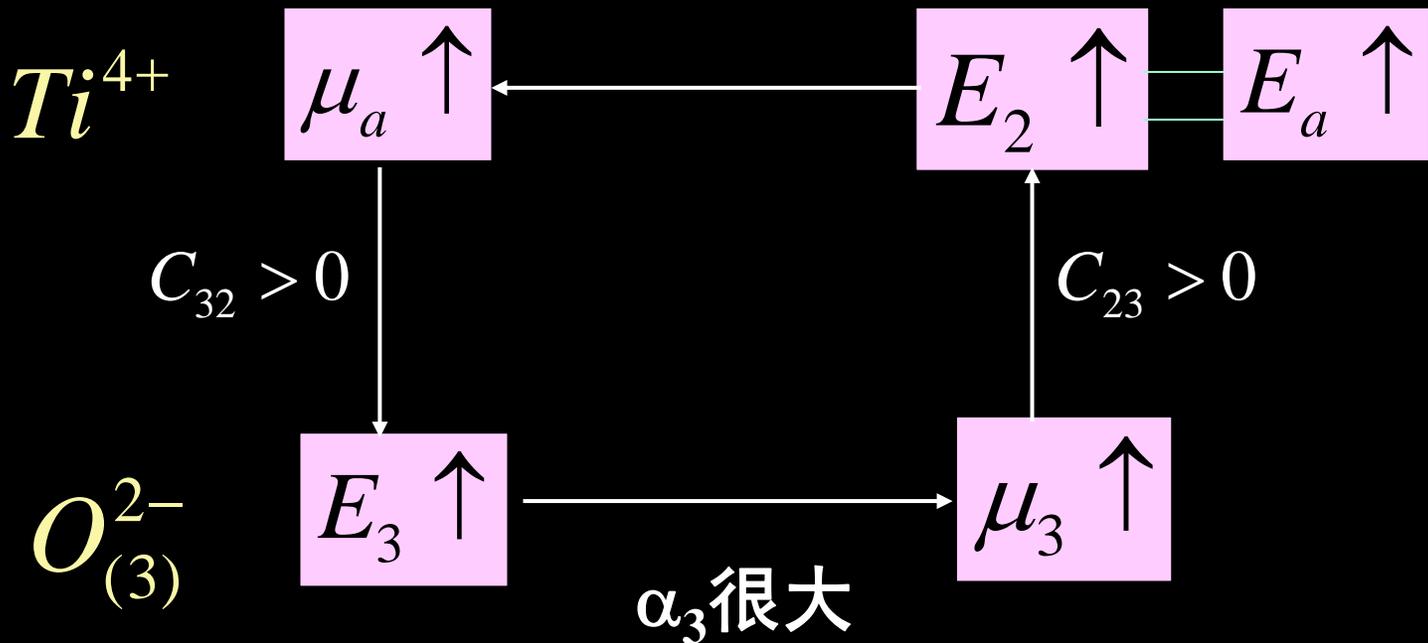
钙钛矿型晶体中， $m=4$ ，结构系数有16个。



Ti⁴⁺和O²⁻₍₃₎的作用:

$$C_{32} = +\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$$

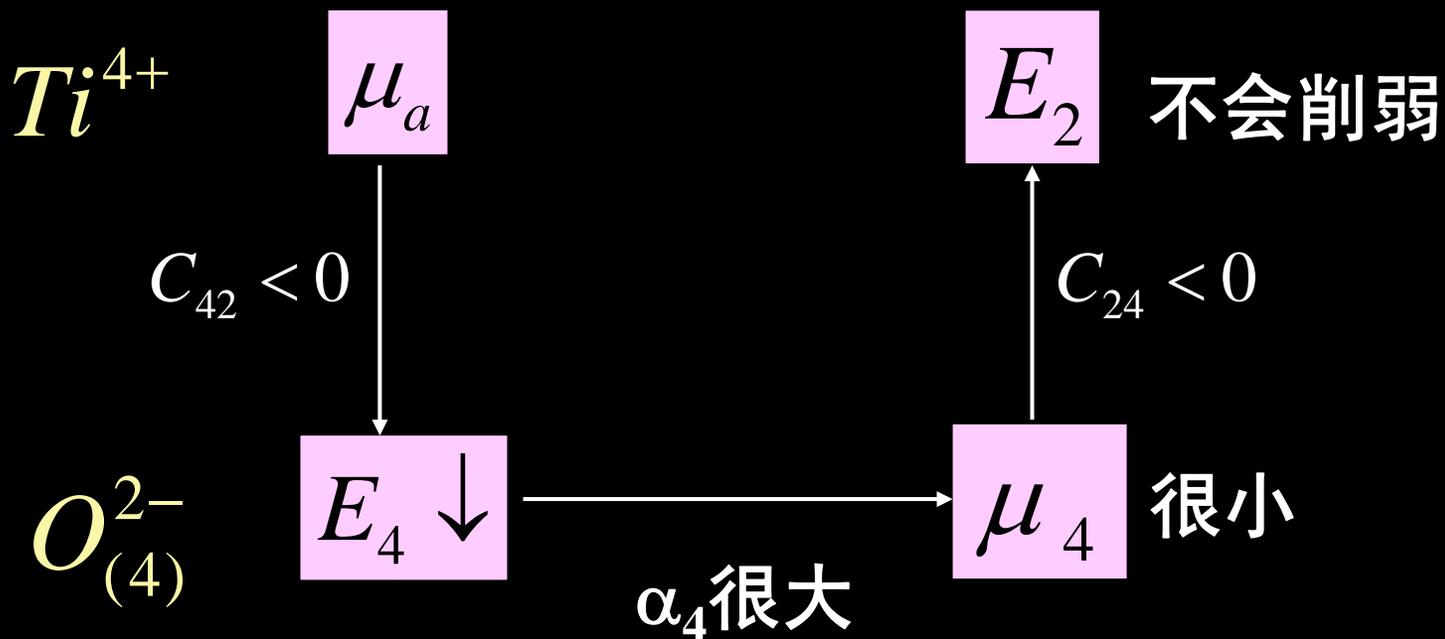
$$C_{23} = +\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$$



Ti⁴⁺和O²⁻₍₄₎的作用:

$$C_{42} = -\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$$

$$C_{24} = -\frac{12.5}{a^3} \times 10^{10}$$



内容小节:

- 掌握高介电系数晶体有效电场的修正及介电系数的求解方法。
- 分析金红石型、钙钛矿型晶体的 ϵ_{∞} 小、 ϵ_s 大的原因。