

绝缘体介电色散理论评述*

Fritz K. Kneubühl 曹洪如**

(Infrared Physics Laboratory, IQE, ETH, CH-8093 Zurich, Switzerland)

摘要——对绝缘体的介电色散理论进行了评述，特别注重于红外和亚毫米波段。以统一的改善的数学形式叙述了诸如线性响应、因果关系、局部场、相关性等概念，借以分析现有理论模型的优劣。对于所给出的模型和公式还补充了实验数据。

关键词——绝缘体，介电色散，线性响应理论，相关函数。

1. 引 言

绝缘体的介电色散^[1~30]主要发生在红外和亚毫米波段(见图1)，而磁色散通常局限在射频和微波频区。当实验观察的解释不得不超越德拜(Debye)和洛伦兹(Lorentz)这些简

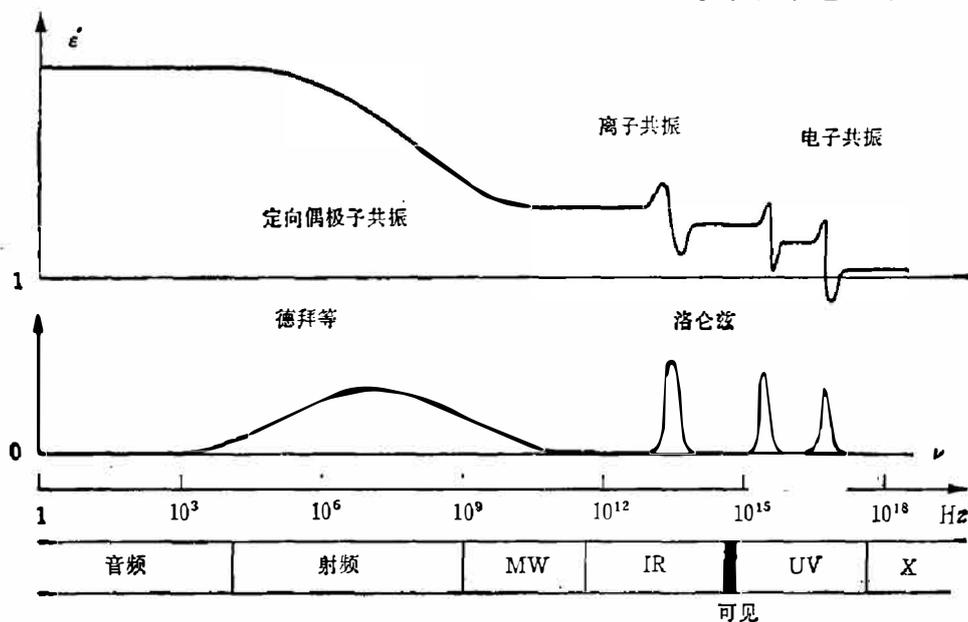


图1 绝缘体介电色散分布图

Fig. 1 Survey of the dielectric dispersion of an insulator.

本文1989年5月30日收到。

* 本文根据苏黎世高等工业学院和瑞士国家科学基金会资助的研究工作写成。

** 中国科学院安徽光机所访问学者。

单而成功的理论模型时,理论必须考虑到因果关系,这意味着带来数学上的复杂性.本文旨在评述有关可靠数学形式的一些问题.

先导出复介电常数和 Kubo 线性响应理论,然后对起源于因果律的 Kramers-Kronig 关系以及局部场概念进行了讨论.特别注意到低频和高频近似,包括德拜弛豫和洛仑兹共振吸收.评述还给出了有关电极化率、偶极矩、德拜弛豫和洛仑兹共振吸收参量等数据表.

2. 复介电常数

介电色散的意思是由电位移 D 或者介电极化 P 和电场 E 之间的频率依赖关系,这可用复介电常数或电极化率来描述.设定谐振场为:

$$\begin{cases} \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t}; \\ \mathbf{D}(t) = \mathbf{D}(\omega) e^{i\omega t} = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t}; \\ \mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(\omega) e^{i\omega t} = \chi(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t}. \end{cases} \quad (1)$$

相对的介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 和电极化率 $\chi(\omega)$ 的关系为

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega); \quad (2)$$

而依赖于圆频率

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T; \quad (3)$$

式(3)中 ν 和 T 分别为振荡频率和周期,量纲单位为:

$$[T] = \text{s}; [\nu] = \text{s}^{-1} = \text{Hz}; [\omega] = \text{s}^{-1} = \text{rad/s}.$$

通常 $\varepsilon(\omega)$ 和 $\chi(\omega)$ 为复数:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \\ \chi(\omega) &= \chi'(\omega) - i\chi''(\omega), \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $\varepsilon'(\omega) = 1 + \chi'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega) = \chi''(\omega)$.

振荡电场能量密度的短时平均 \bar{W} 由介电常数的实部 $\varepsilon'(\omega)$ 确定^[4]:

$$\bar{W} = \frac{1}{4} \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 |\mathbf{E}(\omega)|^2, \quad (5)$$

而单位体积介质吸收功率的短时平均 \bar{P}_o 由其虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 确定:

$$d\bar{W}/dt = \bar{P}_o = -\frac{\omega}{2} \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 |\mathbf{E}(\omega)|^2 = \frac{2\omega\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \bar{W}. \quad (6)$$

介质的吸收引起能量密度 \bar{W} 和场幅值 $\mathbf{E}(\omega)$ 的下降,并认为这种下降比振荡要慢.最后, $\mathbf{D}(t)$ 和 $\mathbf{E}(t)$ 之间的相位差 $\phi(\varepsilon)$ 为:

$$\phi(\omega) = \text{aro tan}[\varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)]. \quad (7)$$

在低圆频率时,该位相差可以忽略不计,而 $\varepsilon'(\omega)$ 趋于静态介电常数 $\varepsilon(0)$.

3. 线性响应理论

由式(1)可断定,与频率相关的电极化率 $\chi(\omega)$ 和电场与介电极化的单色分量 $\mathbf{E}(\omega)$ 和 $\mathbf{P}(\omega)$ 相联系:

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega). \quad (8)$$

将与频率相关的电极化率分为在无限圆频率($\omega = \infty$)下的电极化率 $\chi(\infty)$ 和其余频率相关的电极化率 $\chi_r(\omega)$:

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \chi(\infty) + \chi_r(\omega), \\ \chi(\infty) &= \varepsilon(\infty) - 1 = \chi_\infty, \end{aligned} \quad (9)$$

其中,

及

$$\chi_r(\infty) = 0$$

式中, χ_∞ 表示本征介质的电极化率,在介电色散中没有考虑到其介电性质,因为在紫外区它们涉及到极高频率现象.由于分离出 χ_∞ ,我们把介电极化 \mathbf{P} 分为两个分量:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_\infty + \mathbf{P}_r \quad (10)$$

式中, \mathbf{P}_∞ 为本征极化, \mathbf{P}_r 为其余的极化.相应的单色极化为:

$$\begin{cases} \mathbf{P}_\infty(\omega) = \chi_\infty \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega); \\ \mathbf{P}_r(\omega) = \chi_r(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega); \\ \mathbf{P}(\omega) = [\chi_\infty + \chi_r(\omega)] \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega). \end{cases} \quad (11)$$

在有关晶格振动的固态绝缘体介电色散理论中,如同式(9)那样把电极化率分离为高频项 χ_∞ 与低频频率相关的项 $\chi(\omega)$.这在Lyddane-Sachs-Teller关系中得到了证实(如文献[16]):

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{1 + \chi(0)}{1 + \chi(\infty)} = \frac{1 + \chi_\infty + \chi_r(0)}{1 + \chi_\infty} = \frac{\omega_{L0}^2}{\omega_{T0}^2} \quad (12)$$

式中, ω_L 和 ω_T 分别为波矢变为零($K \rightarrow 0$)时晶格振动色散弛豫的纵向光学(LO)和横向光学(TO)分支的圆频率.

按照M.Kubo的线性响应理论^[20],含时间变化的电场 $\mathbf{E}(t)$ 和介电极化 $\mathbf{P}(t)$ 之间的关系可用J.B.J.Fourier引入的变换^[32~34]从式(8)或式(11)推导出.这种傅里叶变换以电场 \mathbf{E} 为例由两个积分确定:

$$\mathbf{E}(t) = F^{-1}[\mathbf{E}(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(\omega) e^{+i\omega t} d\omega; \quad (13)$$

$$\mathbf{E}(\omega) = F[\mathbf{E}(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (14)$$

对式(8)和式(11)傅里叶变换的计算涉及到傅里叶积分的卷积定理^[32, 33, 36].对式(11)运用这些定理,得到:

$$\mathbf{P}_\infty(t) = \varepsilon_0 \chi_\infty \mathbf{E}(t);$$

$$\mathbf{P}_r(t) = \varepsilon_0 \frac{1}{2\pi} \{ \alpha_H(t) * \mathbf{E}(t) \} = \varepsilon_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_H(t') \mathbf{E}(t-t') dt'. \quad (15)$$

因子 $\alpha_H(t)$ 对电极化率 $\chi_r(\omega)$ 的傅里叶变换为:

$$\alpha_H(t) = F^{-1}[\chi_r(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_r(\omega) e^{+i\omega t} d\omega; \quad (16)$$

$$\chi_r(\omega) = F[\alpha_H(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_H(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (17)$$

式(15)表明极化 \mathbf{P}_∞ 直接随电场 \mathbf{E} 发生变化,而极化 \mathbf{P}_r 则显示更复杂的变化关系. $\alpha_H(t)$ 的一个重要性质是它起源于 $\mathbf{E}(t)$ 和 $\mathbf{P}(t)$ 或 $\mathbf{P}_r(t)$ 之间的因果关系,

$$\alpha_H(t) = H(t) \alpha_r(t). \quad (18)$$

式(18)中, $\alpha_r(t)$ 是所谓的衰减函数, 而 $H(t)$ 表示由 0. Heaviside^[32] 引进的阶梯函数, 定义为:

$$H(t) = \frac{1}{2} (1 + \text{sign } t) = \begin{cases} 0, & \text{对 } t < 0; \\ \frac{1}{2}, & \text{对 } t = 0; \\ 1, & \text{对 } t > 0; \end{cases} \quad (19)$$

由定义可知, $H(t)$ 具有下列重要性质:

$$H(-t) = 1 - H(t) = \begin{cases} 1, & \text{对 } t < 0; \\ 1/2, & \text{对 } t = 0; \\ 1, & \text{对 } t > 0; \end{cases} \quad (20)$$

和关系式^[32]:

$$dH(t)/dt = \delta(t); \quad (21)$$

式(21)中, $\delta(t)$ 表示由 P. A. M. Dirac^[32] 确立的 δ 函数.

式(18)使我们能用复电极化率 $\chi_r(\omega)$ 和实衰减函数 $\alpha_r(t)$ 之间的重要联系置换式(17):

$$\chi_r(\omega) = \varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \alpha_r(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (22)$$

由式(22)可以得到一些显著的结果: 首先, 我们可以用衰减函数 $\alpha_r(t)$ 的一个积分来表示静电极化率 $\chi_r(0)$:

$$\chi_r(0) = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \alpha_r(t) dt. \quad (23)$$

由于有限的静电极化率, 对于一个极大的时间 t , 衰减函数 $\alpha_r(t)$ 变为零:

$$[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \text{有限} \rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} \alpha_r(t) = 0; \quad (24)$$

其次, 当我们设定 ω 和 $\varepsilon(\infty)$ 为实数时, 由式(22)和 $\alpha_r(t)$ 的实数性可得到以下有关介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 实部和虚部的对称性质:

$$\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega); \quad \varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega). \quad (25)$$

4. Kramers-Kronig 关系

用式(18)来描述 $P_r(t)$ 和 $E(t)$ 之间相关的因果关系, 可以把复极化率 $\chi_r(\omega)$ 表示为一个卷积:

$$\chi(\omega) = F[\alpha_H(t)] = F[H(t) \alpha_r(t)] = \{F[H(t)] * F[\alpha_r(t)]\}. \quad (26)$$

Heaviside 函数 $H(t)$ 的傅里叶变换为^[32]:

$$F[H(t)] = \frac{1}{2} \delta(\omega) - \frac{i}{2\pi\omega}, \quad (27)$$

因此, 有

$$\begin{aligned} \chi_r(\omega) &= \chi'_r(\omega) - i\chi''_r(\omega) = \frac{1}{2} F[\alpha_r(t)] - i \left\{ \frac{1}{\pi\omega} * \frac{1}{2} F[\alpha_r(t)] \right\} \\ &= \left\{ -\frac{1}{\pi\omega} * \frac{i}{2} F[\alpha_r(t)] \right\} - i \left(\frac{i}{2} F[\alpha_r(t)] \right). \end{aligned} \quad (28)$$

由于 $\chi_r'(\omega)$ 和 $\chi_r''(\omega)$ 为实数, 若 $F[\alpha_r(t)]$ 或是实的或是虚的, 有可能对式(28)中的各项进行简单的比较. 实的 $F[\alpha_r(t)]$ 要求实函数 $\alpha_r(t)$ 为 t 的偶函数; 而虚的 $F[\alpha_r(t)]$ 则需要 $\alpha_r(t)$ 是 t 的奇函数. 在后面第 6 节中讨论到, 第二种选择是可能的. 因此, 必须设定实的衰减函数 $\alpha_r(t)$ 为 t 的奇函数(由式(18)确定, 只有在时间 $t \geq 0$ 时):

$$\alpha_r(-t) = -\alpha_r(t); \quad (29)$$

利用这个设定, 由式(28)得到电极化率实部和虚部为:

$$\chi_r'(\omega) = \left\{ -\frac{1}{\pi\omega} * \frac{i}{2} F[\alpha_r(t)] \right\}, \quad (30)$$

$$\chi_r''(\omega) = \frac{i}{2} F[\alpha_r(t)]. \quad (31)$$

由这些方程可得下面的关系式, 这首先由 H. A. Kramers 和 R. de L. Kronig 提出^[18, 19]:

$$\chi_r'(\omega) = \left\{ \frac{-1}{\pi\omega} * \chi_r''(\omega) \right\} = H_i[\chi_r''(\omega)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_r''(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (32)$$

$$\chi_r''(\omega) = \left\{ \frac{1}{\pi\omega} * \chi_r'(\omega) \right\} = H_i^{-1}[\chi_r'(\omega)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_r'(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (33)$$

在这些方程中, P 表示积分的 A. L. Cauchy 主值, 而 $H_i[\]$ 则表示由 D. Hilbert^[32]引入的积分转换. 可以消去在这些积分中的负圆频率. 这样就可以得到 $\varepsilon(\omega)$ 和实 $\varepsilon(\infty)$ 改进的 Kramers-Kronig 关系:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (34)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon'(\omega') - \varepsilon(\infty)]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (35)$$

从这些关系式, 可以由测得的 $\varepsilon''(\omega)$ 来计算 $\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)$; 同样也可由测得的 $\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)$ 来计算 $\varepsilon''(\omega)$. 另外, 若这些量同时测得时, 这些关系则提供了一种比较. 然而, 在光学范围, 不能直接测量 $\varepsilon'(\omega)$ 和 $\varepsilon''(\omega)$, 而是测量折射率 $n(\omega)$ 和吸收率 $K(\omega)$, 相应的关系已由 T. S. Moss^[33]导出. 近来对 Kramers-Kronig 关系中的 $n(\omega)$ 和 $K(\omega)$ 已在数字计算机中采用了快速傅里叶算法^[18].

5. 局部场中的电偶极子

按式(15), 介电极化 \mathbf{P} 与介质中的电偶极矩密度相对应. 通常将其区分为感应电偶极子和永久电偶极子.

感应偶极子需要有电场的存在. 感应电偶极子代表着由电场产生的电子与原子核间的平均位移. 在一级近似下, 感应偶极矩 $\mathbf{P}_{\text{感应}}$ 与局部电场成正比,

$$\mathbf{P}_{\text{感应}} = \alpha \mathbf{E}_{\text{局部}}; \quad (36)$$

因子 α 为极化率, 或为标量或更一般地为二张量. 它的量纲为:

$$[\alpha] = \text{Asm}^2/\text{V} = \text{Fm}^2;$$

因为感应偶极矩是局部电场的单值函数, 它具有势能

$$E_{\text{势}}(\mathbf{P}_{\text{感应}}) = \frac{\alpha}{2} \mathbf{E}_{\text{局部}}^2. \quad (37)$$

表 1 某些原子和离子的电极化率 α (10^{-40}Fm^2)Table 1 Electronic polarizabilities α (10^{-40}Fm^2) of selected atoms and ions.

原子	α	原子	α	离子	α	离子	α	离子	α
H	0.7	He	0.23			Be ⁺⁺	0.01	F ⁻	1.10
Li	13.3	Ne	0.44	Li ⁺	0.03	Mg ⁺⁺	0.11	Cl ⁻	3.39
Na	30.0	Ar	1.81	Na ⁺	0.19	Ca ⁺⁺	0.59	Br ⁻	4.63
K	37.4	Kr	2.75	K ⁺	0.89	Sr ⁺⁺	1.11	I ⁻	6.97
Rb	(55.5)	Xe	4.45	Rb ⁺	1.66	Ba ⁺⁺	2.33		
Cs	46.6			Cs ⁺	2.61			O ⁻⁻	0.34

表 2 某些分子的偶极矩 p 和主极化率 α_k Table 2 Dipole moments p and principal polarizabilities α_k of selected molecules.

分 子	偶极矩 P (10^{-30}ASm)	主极化率 α_k (10^{-40}Fm^2)		
H ₂	0	1.00	0.80	0.80
Cl ₂	0	7.33	4.02	4.02
O ₂	0	2.61	1.34	1.34
CO ₂	0	4.45	2.18	2.18
CS ₂	0	16.82	6.15	6.15
C ₂ H ₂	0	5.68	2.70	2.70
C ₂ H ₆	0	6.08	4.41	4.61
C ₆ H ₆	0	13.67	7.05	13.47
C ₆ H ₁₂	0	10.27	12.97	12.97
CH ₄	0	2.88	2.88	2.88
CCl ₄	0	11.66	11.66	11.66
HF	6.66			
HCl	3.60	3.47	2.65	2.65
HBr	2.66	4.68	3.67	3.67
HI	1.26	7.31	5.43	5.43
CO	0.53	2.88	1.80	1.80
NH ₃	4.86	2.68	2.42	2.42
CH ₃ Cl	6.20	6.02	4.60	4.60
CH ₃ Br	5.99	7.61	5.44	5.44
CHCl ₃	3.40	7.42	10.0	10.0
H ₂ O	6.13			
H ₂ S	3.10	4.48	3.28	4.45
CH ₂ Cl ₂	5.26	5.57	9.41	6.62

某些原子和离子的极化率 α 列于表 1, 而分子的列于表 2.

在介质中的感应偶极矩意味着与局部电场 $E_{\text{局部}}$ 成正比的极化 P . 相应的感应极化 P 为:

$$P(E_{\text{局部}}) = N\alpha E_{\text{局部}} \quad (38)$$

永久电偶极子具有固定不变的电偶极矩(但取向各不相同),

$$|P_{\text{永久}}| = P_{\text{永久}} = \text{常数}. \quad (39)$$

具有非对称分布正负电荷的分子(如 H_2O)会产生永久电偶极子。

一个局部电场会形成一个力矩 \mathbf{T} 作用于永久电偶极子, 这与电场同偶极矩之间的夹角 θ 有关

$$\mathbf{T} = \mathbf{P}_{\text{感应}} \times \mathbf{E}_{\text{局部}}$$

$$\text{及 } |\mathbf{T}| = P_{\text{感应}} E_{\text{局部}} |\sin \theta|; \quad (40)$$

θ 角还决定于局部场中永久偶极子的势能

$$E_{\text{势}}(\mathbf{P}_{\text{永久}}) = -\mathbf{P}_{\text{永久}} \cdot \mathbf{E}_{\text{局部}} = -P_{\text{永久}} E_{\text{局部}} \cos \theta, \quad (41)$$

而介质中的永久电偶极子产生介电极化 \mathbf{P} , 它与局部电场 $\mathbf{E}_{\text{局部}}$ 以及温度 T 有关。对于单位体积中具有 N 个相同永久电偶极子的均匀介质, 在绝对温度 T 热力学平衡时, 其极化率可以借助于式 (41) 和波尔兹曼统计力学来计算, 结果为平衡的定向极化^[2, 5]。

$$\mathbf{P}_{\text{平衡}}(\mathbf{E}_{\text{局部}}, T) = N \mathbf{P}_{\text{永久}} L(P_{\text{永久}} E_{\text{局部}} / KT); \quad (42)$$

式中, $L(x)$ 表示由 P. Langevin 引进的函数

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (43)$$

由于对 $x \rightarrow 0$, $L(x) \approx x/3$, 我们发现在 $P_{\text{永久}} E_{\text{局部}} \ll KT$ 时:

$$\mathbf{P}_{\text{平衡}}(\mathbf{E}_{\text{局部}}, T) \approx N (P_{\text{永久}}^2 / 3KT) \mathbf{E}_{\text{局部}} \approx N \alpha_{\text{平衡}}(T) \mathbf{E}_{\text{局部}}; \quad (44)$$

式中, $\alpha_{\text{平衡}}$ 表示温度相关的有效平衡极化率。式 (44) 表明温度 T 升高, 极化 $\mathbf{P}_{\text{平衡}}$ 下降。

局部电场是许多有关介电理论的一个重要特征量。对低电偶极子密度, 这意味着相对介电常数接近于 1, 局部电场 $\mathbf{E}_{\text{局部}}$ 近似等于外电场 \mathbf{E} 。

在高密度下, 电偶极子间相互作用。因此局部电场 $\mathbf{E}_{\text{局部}}$ 与外电场 \mathbf{E} 有明显的区别。H. A. Lorentz 证明了在通常的情况下, 局部电场可以近似为^[2, 5]:

$$\mathbf{E}_{\text{局部}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (45)$$

在式 (45) 中, 相互作用的电偶极子对局部电场的贡献表现为极化率 \mathbf{P} , 即电偶极子的密度。这还意味着外电场通过它对电偶极子的作用产生一个反馈。

为了具体说明, 我们考虑一种具有本征介电常数 ϵ_∞ 的均匀介质, 单位体积中含有 N 个具有实的式 (36) 或者有效的式 (44) 静极化率 α 的相同偶极子。该系统由下面的关系式来描述, 这可从式 (1)、(2)、(38)、(44) 和 (45) 导出:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{P}_\infty + \mathbf{P}_r, \\ \mathbf{P}_\infty &= (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}, \\ \mathbf{P}_r &= N \alpha \mathbf{E}_{\text{局部}}, \\ \mathbf{E}_{\text{局部}} &= \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_\infty \epsilon_0} \mathbf{P}_r. \end{aligned} \quad (46)$$

合并这些方程, R. J. E. Clausius 和 O. F. Mossotti^[2, 5] 首先导出基本关系式为:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon + 2\epsilon_\infty} = \frac{N \alpha}{3\epsilon_\infty \epsilon_0}. \quad (47)$$

式 (47) 允许由极化率 α 并考虑到局部电场和外电场之间的差别来计算相对介电常数 ϵ 。对于 $\epsilon \approx \epsilon_\infty$, 式 (47) 可以简化为

$$\epsilon \approx \epsilon_\infty + N\alpha/\epsilon_0. \tag{48}$$

在该近似中,局部电场和外电场被认为是相同的.

6. 介 电 弛 豫

介电弛豫描述当电场移去时介电极化的衰减. 介电弛豫由式(15), (16), (22)和(29)引进的衰减函数 $\alpha_r(t)$ 来确定. 基于这些方程,得到与时间相关的极化 $P_r(t)$ 的表达式:

$$P_r(t) = \epsilon_0 \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \alpha_r(t') E(t-t') dt' = \epsilon_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^t \alpha_r(t-t') E(t') dt'. \tag{49}$$

为了说明介电弛豫,我们比较了随时间变化的弛豫极化 $P_r(t)$ 和由式(14)确定的瞬时极化 $P_\infty(t)$,把极化衰减看作是由 $t=0$ 时的固定电场起始的一个阶梯移动,这意味着电场和极化随时间的变化关系为:

$$\begin{aligned} E(t) &= H(-t) E, \\ P_\infty(t) &= \epsilon_0 \chi_\infty H(-t) E = H(-t) \epsilon_0 \chi_\infty E, \\ P_r(t) &= [H(-t) + H(t) \Phi(t)] P_r(0). \end{aligned} \tag{50}$$

平衡时的极化为

$$P_r(0) = \epsilon_0 \chi_r(0) E. \tag{51}$$

$H(t)$ 是由式(19)确定的 Heaviside 函数,而 $\Phi(t)$ 表示归一化宏观弛豫函数见图 2,它描述了弛豫极化 $P_r(t)$ 的衰减.

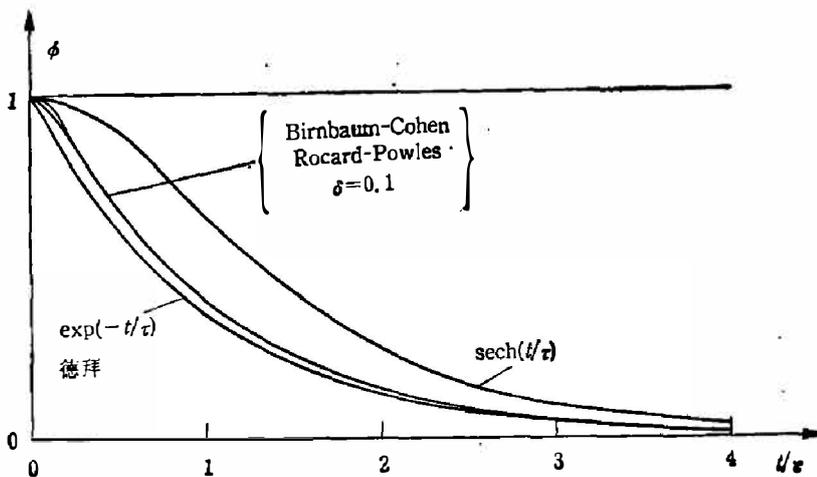


图 2 宏观弛豫函数

Fig. 2 Macroscopic relaxation functions.

弛豫函数 $\Phi(t)$ 满足下列条件:

$$\Phi(0) = 1, \tag{52}$$

$$\Phi(\infty) = 0, \tag{53}$$

$$\Phi(-t) = \phi(t). \tag{54}$$

式(54)中 $\Phi(t)$ 表示弛豫极化 $P_r(t)$ 的归一化相关函数^[4, 20]:

$$\Phi(t) = \langle P_r(t) P_r(0) \rangle / \langle P_r(0) P_r(0) \rangle, \tag{55}$$

式中的括号表示相位空间的经典系综平均。对于稳态遍历系统, 该平均可由一个时间平均来替代

$$\langle P_r(t) P_r(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T P_r(t+t') P_r(t') dt'; \quad (56)$$

在时间 $t=0$ 时, 对一个热力学平衡的介质, 由式 (55) 可得出 $\Phi(t)$ 和 $P_r(t)$ 对时间的导数, 并满足下列方程:

$$\Phi^{(2n)}(0) = (-1)^n \langle P_r^{(n)}(0) P_r^n(0) \rangle / \langle P_r(0) P_r(0) \rangle \quad (57)$$

$$\Phi^{(2n+1)}(0) = 0, \quad (58)$$

式 (57)、(58) 中, $n=0, 1, 2, 3, \dots$; 而 $\Phi^{(m)}(t) = d^m \Phi(t) / dt^m$.

此外, 被定义为弛豫极化 $P_r(t)$ 平均衰减时间的平均弛豫时间 $\bar{\tau}$ 由 $\Phi(t)$ 确定:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \Phi(t) dt < \infty \quad (59)$$

短时弛豫时间 $\tau_{\text{短}}$ 由式 (57) 和 (58) 来确定。由此, 对于短时间 t 可得 $\Phi(t)$ 的近似式:

$$\Phi(t \rightarrow 0) \approx 1 - \frac{1}{2} (t/\tau_{\text{短}})^2; \quad (60)$$

及 $(\tau_{\text{短}})^{-2} = -\Phi^{(2)}(0) = \langle P_r^{(2)}(0) P_r^2(0) \rangle / \langle P_r(0) P_r(0) \rangle$. (61)

按照式 (49), 在移去电场 E 之后, 极化 P_r 的弛豫方程 (50) 还是由衰减函数 $\alpha_r(t)$ 确定。因此, 在 $\alpha_r(t)$ 和归一化宏观自相关函数 $\Phi(t)$ 之间存在联系。式 (49) 和 (50) 意味着:

$$\Phi(t) = \int_t^{\infty} \alpha_r(t') dt' / \int_0^{\infty} \alpha_r(t') dt'; \quad (62)$$

$$\alpha(t) = -2\pi\chi(0) d\Phi(t)/dt. \quad (63)$$

由于 $\Phi(t)$ 是 t 的偶函数, 按式 (54), (62) 的要求, $\alpha_r(t)$ 是 t 的奇函数。这就证实了式 (29) 的假定。

合并式 (22), (23) 和 (63), 得到复介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 和归一化宏观自相关函数 $\Phi(t)$ 之间的重要关系式, 这首先由 Kubo^[20] 推导出:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} &= \int_0^{\infty} (-d\Phi(t)/dt) e^{-i\omega t} dt = 1 - i\omega \int_0^{\infty} \Phi(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= 1 - \omega \int_0^{\infty} \Phi(t) \sin \omega t dt - i\omega \int_0^{\infty} \Phi(t) \cos \omega t dt. \end{aligned} \quad (64)$$

式 (64) 中, $\varepsilon(0) = 1 + \chi_{\infty} + \chi_r(0)$, $\varepsilon(\infty) = 1 + \chi_{\infty}$.

式 (64) 经常借助于由 P.S. de Laplace^[31, 32, 34] 引进的拉普拉斯变换 $L[]$ 来表示:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon(p=i\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} &= L \left[-\frac{d\Phi}{dt} = \int_0^{\infty} \left(-\frac{d\Phi}{dt} \right) e^{-pt} dt \right. \\ &= 1 - pL[\Phi] = 1 - p \int_0^{\infty} \Phi e^{-pt} dt. \end{aligned} \quad (65)$$

$\varepsilon(\omega)$ 在低圆频率 ω 时的行为, 可以借助于 Kubo 关系式 (64) 和平均弛豫时间 $\bar{\tau}$ 的定义式 (59) 近似得到:

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow 0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx 1 - \omega^2 \int_0^{\infty} \Phi(t) t dt - i\omega \bar{\tau}. \quad (66)$$

该近似意味着平均弛豫时间的另一个表达式:

$$\bar{\tau} = i[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]^{-1} \frac{d\varepsilon}{d\omega}(\omega=0) = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\omega)]^{-1} \frac{d\varepsilon''}{d\omega}(\omega=0). \quad (67)$$

另一方面, 对于大的 ω , $\varepsilon(\omega)$ 的变化与在小时间 t 时 $\Phi(t)$ 的行为相关. 由 Kubo 关系式(64)的部分积分可得:

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = - \sum_{n=1}^{\infty} \omega^{-2n} (-1)^n \Phi^{(2n)}(0). \quad (68)$$

考虑到按照式(58), 消去奇次项 $\Phi^{(2n-1)}(0)$. 用反演余弦变换对 $n=0, 1, 2, 3, \dots$, 同样从 Kubo 关系式(64)能得到下式:

$$\begin{aligned} (-1)^n \Phi^{(2n)}(0) &= \langle P_r^{(n)}(0) P_r^{(n)}(0) \rangle / \langle P_r(0) P_r(0) \rangle \\ &= [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]^{-1} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon''(\omega) \omega^{2n-1} d\omega. \end{aligned} \quad (69)$$

由于存在 $P_r^{(n)}(0)$ 微分极矩, 这些关系意味着 $\varepsilon(\omega)$ 虚部随 ω 的增加而呈指数下降; 因此, 高频区标准的介电介质的吸收消失了.

过去的数十年里, 许多理论试图处理实验中观察到的介电弛豫. 但是, 上面提及的弛豫形式的基本要求却很难满足. 因此, 我们把以下的考虑限制在一些经典的弛豫理论中(特别在本节中)假定的基本条件.

7. 德拜弛豫

P. Debye 建立了适用于极性液体的介电弛豫经典理论^[10, 11]. 极性液体含有呈现永久电偶极子的分子. 这些液体宏观极化的衰减主要是通过永久偶极子重新取向而形成的.

在德拜模型中, 设定弛豫极化 $P_r(t)$ 是按下式衰减的:

$$dP_r(t)/dt = -(1/\tau)[P_r(t) - P_{\text{平衡}}(t)], \quad (70)$$

加之平衡极化

$$P_{\text{平衡}}(t) = \varepsilon_0 \chi_r(0) \mathbf{E}(t). \quad (71)$$

为了计算德拜弛豫的归一化宏观自相关函数 $\Phi(t) = \Phi_D(t)$, 必须计算如式(50)所描述的 $t=0$ 时电场 \mathbf{E} 的一个阶梯移动所形成的 $P_r(t>0)$ 的衰减. 该衰减由式(70)确定. 按照式(71)在断开电场 \mathbf{E} 之后, 平衡极化 $P_{\text{平衡}}(t)$ 消失. 考虑到在式(52)中设定的 $\Phi(t)$ 为一偶函数, 可得:

$$\Phi(t) = \Phi_D(t) = \exp(-|t|/\tau); \quad (72)$$

这样德拜弛豫模型设定弛豫极化 $P_r(t)$ 的衰减为一简单的指数衰减. 运用式(59)和(72), 表明衰减时间 τ 相应于平均时间 $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = \tau. \quad (73)$$

对于短时和长时 $\Phi_D(t)$ 近似为:

$$\Phi_D(t \rightarrow +0) = 1 - (t/\tau); \quad (74)$$

$$\Phi_D(t \rightarrow +\infty) = \exp(-t/\tau). \quad (75)$$

这里必须注意到, 在图2中示出的 $\Phi_D(t)$ 与式(57)所设定的部分条件是相矛盾的, 比如 $\Phi_D^{(1)}(0) \neq 0$. 德拜模型中的特征介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 可以从 $\Phi_D(t)$ 和 Kubo 关系式(64)推导出. 结果为:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (76)$$

由式(76)确定的德拜介电常数 $\epsilon(\omega)$ 的实部和虚部作为圆频率的函数示于图 3。在低频 $\omega \ll 1/\tau$ 时, 由实验确定的德拜弛豫参量列于表 3。

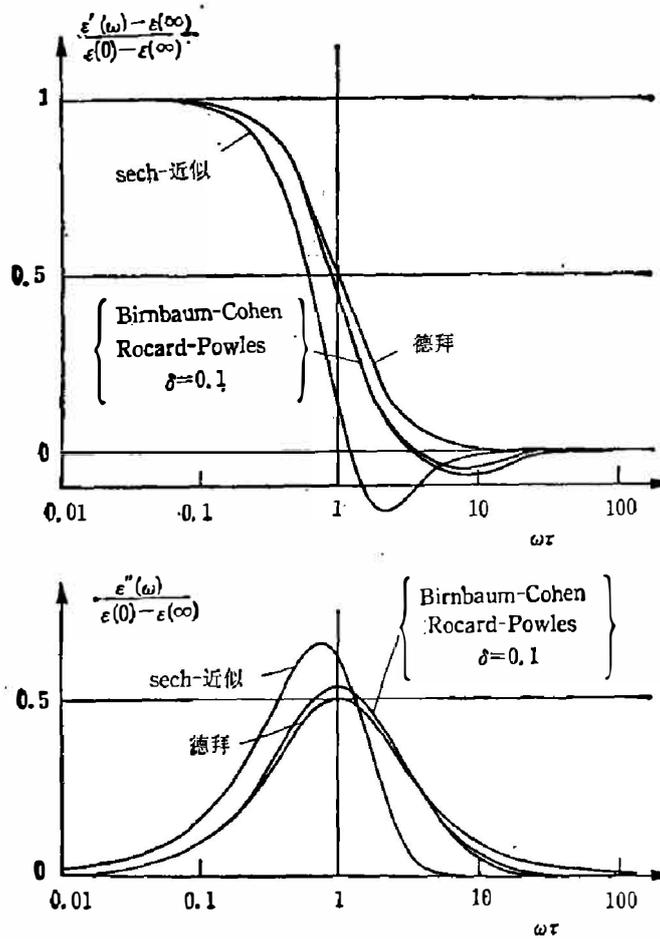


图 3 各种模型的复介电常数色散

Fig. 3 Dispersion of complex permittivities of various models.

表 3 某些液体的近似德拜参量

Table 3 Approximative Debye relaxation parameters of selected liquids.

纯液体	温度 $T(K)$	介电常数		弛豫时间 $\tau(s)$
		$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	
H ₂ O	278	85	6	$1.5 \cdot 10^{-11}$
	298	78	6	$8.8 \cdot 10^{-12}$
C ₂ H ₅ OH	298	25	4	$1.0 \cdot 10^{-11}$
C ₃ H ₇ OH	293	65	5	$5.4 \cdot 10^{-10}$
(CH ₃) ₂ SO	298	47	6	$1.9 \cdot 10^{-11}$
HCONHCH ₃	298	182	5	$1.2 \cdot 10^{-10}$

德拜介电常数的实部 $\epsilon'(\omega)$ 随圆频率的增加而单调下降。相反, 其虚部 $\epsilon''(\omega)$ 乃至吸收在德拜频率 $\omega = \omega_D = 1/\tau$ 处呈最大。在圆频率为零和无穷大时其值为零。

由式(76), 我们发现在低圆频率 ω 时介电常数 $\epsilon(\omega)$ 表现为

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow 0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx 1 - (\omega\tau)^2 - i(\omega\tau), \quad (77)$$

而在高频率 ω 时, 可近似为

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx +(\omega\tau)^{-2} - i(\omega\tau)^{-1}. \quad (78)$$

这表明, 对德拜关系 $\varepsilon(\omega)$ 的虚部在高圆频率 ω 时呈 ω^{-1} 下降. 这与 Kubo 公式(63)导出的条件式(69)相矛盾.

为了便于对实验结果进行分析, 图 4 以圆频率作为参量绘出介电常数的虚部, 这种曲线图是由 K. S. Cole 和 R. H. Cole 引入的^[7]. 由式(76)定义的德拜弛豫的 Cole-Cole 曲线表现为一个半圆弧, 测量的数据在高圆频率 $\omega \gg 1/\tau$ 时偏离此半圆弧, 此处也正是德拜弛豫理论与 Kubo 公式(63)相矛盾的地方. 然而, 在低圆频率 $\omega < 1/\tau$ 时德拜弛豫通常为一个好的近似.

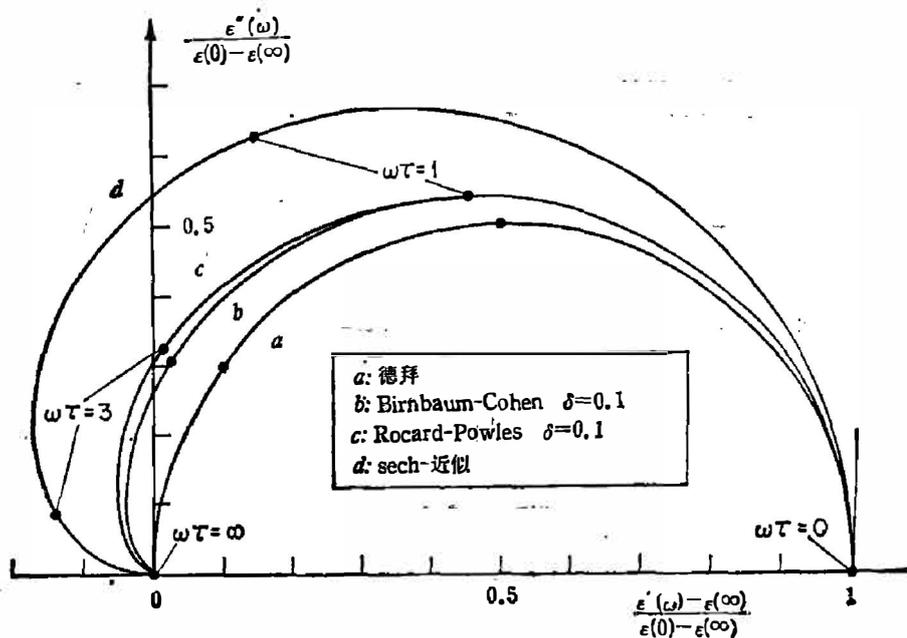


图 4 各种模型的 Cole-Cole 曲线图

Fig. 4 Cole-Cole plots of various models.

8. 在高频时的弛豫

前一节的结果表明, 在高频时德拜弛豫与 Kubo 的基本公式不符, 实验数据在高频极限时也与德拜弛豫相矛盾, 因此, 许多努力(如文献[16])企图建立一种改进的现象学的弛豫关系式, 一方面在低频区与德拜弛豫相符, 另一方面在低频区同样建立在高频区满足 Kubo 理论的限制. 通过检验只有很少几种合适的解答. 最简单的是由 G. Birnbaum 和 E. R. Cohen 研究的 sech 近似^[1].

在 sech 近似中, 归一化宏观弛豫函数由下式给出:

$$\Phi(t) = \Phi_{\text{sech}}(t) = \text{sech}(t/\tau) = [\cosh(t/\tau)]^{-1}, \quad (79)$$

$\Phi_{\text{sech}}(t)$ 近似对短时和长时与 Kubo 理论相符:

$$\Phi_{\text{sech}}(t \rightarrow 0) \approx 1 - \frac{1}{2}(t/\tau)^2, \quad (80)$$

$$\Phi_{\text{sech}}(t \rightarrow \infty) \approx 2\exp(-t/\tau). \quad (81)$$

对 sech 近似, 平均弛豫时间 $\bar{\tau}$ 由式 (59) 和 (67) 确定, 即

$$\bar{\tau}_{\text{sech}} = \frac{\pi}{2} \tau. \quad (82)$$

而由式 (60) 引入的短时弛豫时间 $\tau_{\text{短}}$ 与 τ 相等:

$$\tau_{\text{短, sech}} = \tau. \quad (83)$$

sech 近似中的复介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 可以借助于数学表^[31, 35, 36], 利用 Kubo 关系式 (64) 来计算.

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = 1 - i\omega\tau \left[\psi\left(\frac{1+i\omega\tau}{2}\right) - \psi\left(\frac{1+i\omega\tau}{4}\right) - \ln 2 \right]. \quad (84)$$

式中 $\psi(z)$ 为 digamma 函数^[31]:

$$\psi(z) = \frac{d}{dz} \ln \Gamma(z) = \frac{d}{dz} \ln \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (85)$$

基于式 (64) 和 (79), 介电常数的虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 还可以表示为^[34]:

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \frac{\pi}{2} \omega\tau \operatorname{sech}\left(\frac{\pi}{2} \omega\tau\right), \quad (86)$$

对于低圆频率, 式 (59)、(66) 和 (86) 给出

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow 0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx 1 - 2G(\omega\tau)^2 - i\frac{\pi}{2}(\omega\tau). \quad (87)$$

式 (87) 中, G 为 Catalan 常数^[35]:

$$G = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (2m+1)^{-2} = 0.915965\cdots. \quad (88)$$

在高圆频率 ω 时, 复介电常数可借助于式 (84) 和 (85) 而得到近似:

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx -(\omega\tau)^{-2} - i\pi\omega\tau \exp\left(-\frac{\pi}{2} \omega\tau\right). \quad (89)$$

相应于 sech 近似下的介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部和虚部也绘在图 3 中, 而相应的 Cole-Cole 曲线在图 4 中示出. 这些图表明, sech 近似与德拜弛豫在高频乃至在中频 $\omega \approx \frac{1}{\tau}$ 区有明显的偏离. 这是与在 sech 近似中由式 (61) 和 (83) 确定的短时弛豫时间 $\tau_{\text{短}}$ 同 $\Phi(t \rightarrow \infty)$ 确定的长时弛豫时间 τ 相等有关. 在实际的介电材料中, 短时弛豫时间通常被认为比长时弛豫时间短. 根据表 3, τ 为 10^{-10} S 数量级, 而 $\tau_{\text{短}}$ 为 10^{-13} S 数量级.

为了区分短时弛豫和长时弛豫, G. Bimbaum 和 E. R. Colen^[1] 引进了一个不同的归一化宏观弛豫函数:

$$\Phi(t) = \Phi_{\text{BO}}(t) = \exp\left[\delta - (\delta^2 + (t/\tau)^2)^{\frac{1}{2}}\right], \quad (90)$$

该函数 ($\delta = 0.1$) 也在图 2 中示出. 此 δ 值代表实际介质的一个上限. 其短时和长时近似为:

$$\Phi_{\text{BO}}(t \rightarrow +0) \approx \left[1 - \frac{1}{2}(t/\tau_{\text{短}})^2\right],$$

和

$$\tau_{\text{短}} = \delta^{1/2} \tau. \quad (91)$$

$$\text{而} \quad \Phi_{BC}(t \rightarrow \infty) \approx \exp[\delta - (t/\tau)]. \quad (92)$$

式(91)和(92)表明,在 Birnbaum-Cohen 方法中,短时和长时弛豫时间之差由 $\delta^{1/2}$ 因子来描述.正如前面提及,该因子为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 数量级.

在 Birnbaum-Cohen 方法中,由式(57)定义的平均弛豫时间 $\bar{\tau}$ 为:

$$\bar{\tau} = \delta e^{\delta} K_1(\delta) \tau \quad (93)$$

$$\text{和} \quad \bar{\tau}(\delta \rightarrow 0) = \tau.$$

$K_1(x)$ 表示第二类修正贝塞尔函数^[31],具有以下性质:

$$\begin{cases} xK_1(x) \approx 1, & \text{对 } 0 < x \ll 1, \\ xK_1(x) \approx (\pi x/2)^{1/2} \exp(-x), & \text{对 } x \gg 1, \end{cases} \quad (94)$$

由式(90)和 Kubo 关系式(63)导出的 Birnbaum-Cohen 弛豫的复介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 为一复杂函数^[4]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \frac{1 - (\omega\tau)^2 \delta B(\omega\tau, \delta) - i(\omega\tau) \delta e^{\delta} K_1(\delta [1 + (\omega\tau)^2]^{1/2})}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (95)$$

式中

$$B(x, \delta) = \int_0^1 \exp\{\delta - \delta[1 + x^2(1 - y^2)]^{1/2}\} dy \quad (96)$$

$$\text{和} \quad B(0, \delta) = 1.$$

在低圆频率 ω 时,式(95)的 Birnbaum-Cohen 介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 可用式(65)和式(96)得到近似:

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow 0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx 1 - (\omega\tau)^2(1 + \delta) - i(\omega\tau) \delta e^{\delta} K_1(\delta). \quad (97)$$

而对高圆频率 ω 可用式(68)和式(95)得到近似:

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = -\frac{1}{(\omega\tau_{\text{短}})^2} - i(\pi\delta/2\omega\tau)^{1/2} \exp[\delta(1 - \omega\tau)] \quad (98)$$

$$\text{和} \quad \tau_{\text{短}} = \delta^{1/2} \tau.$$

Birnbaum-Cohen 介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部和虚部也在图 3 中示出,相应的 Cole-Cole 曲线示于图 4. 图中曲线表明: $\delta \leq 0.1$ 时, sech 近似和 Birnbaum-Cohen 弛豫之间的差异显著,即短时弛豫时间比长时弛豫时间明显地短.在此假定下,对于介质在低圆频率 $\omega \leq 1/\tau$ 时, Birnbaum-Cohen 弛豫与德拜弛豫是相同的.可惜,所有这些 Birnbaum-Cohen 方法基本的优点是必须以付出过分的数学复杂性为代价.

作为由 Kubo 理论提出的严格的条件式(58), (68)和(69),同数学复杂性之间采用折衷, T.G. Powles^[24]和 T. Rocard^[25]引进了简单的归一化宏观弛豫函数

$$\Phi(t) = \Phi_{RP}(t) = \frac{\exp(-|t|/\tau) - \delta \exp(-|t|/\delta\tau)}{1 - \delta}. \quad (99)$$

对于小的时间,同样示于图 2 的函数可近似为

$$\Phi_{RP}(t \rightarrow +0) \approx 1 - \frac{1}{2} (t/\tau_{\text{短}})^2 \quad (100)$$

$$\text{和} \quad \tau_{\text{短}} = \delta^{1/2} \tau.$$

Rocard-Powles 的短时弛豫时间和 Birnbaum-Cohen 弛豫形式相符. 而 Rocard-

Powles 弛豫函数 $\Phi_{RP}(t)$ 的长时近似由下式给出:

$$\Phi_{RP}(t \rightarrow +\infty) \approx (1-\delta)^{-1} \exp(-t/\tau). \quad (101)$$

对于小的 δ , 该近似相应于德拜弛豫函数. 因此, 尽管 Rocard-Powles 方法与 Kubo 理论的部分条件式 (57) 和式 (58) 相矛盾, 但仍不失为一个好的折衷.

对于 Rocard-Powles 方法, 由式 (57) 定义的平均弛豫时间 $\bar{\tau}$ 为

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= (1+\delta)\tau \\ \bar{\tau}(\delta \rightarrow 0) &\approx \tau. \end{aligned} \quad (102)$$

从式 (63) 和式 (99) 计算得的 Rocard-Powles 介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 为圆频率的简单函数:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \frac{1}{(1+i\omega\tau)(1+i\delta\omega\tau)}. \quad (103)$$

该介电常数的实部和虚部对于 $\delta=0.1$ 与 Birnbaum-Cohen 介电常数的比较见图 3 和图 4. 由图可见, 这两种方法之间的差别很小.

在低圆频率 ω 时, 由式 (103) 描述的 Rocard-Powles 介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 表现为

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow 0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx 1 - (\omega\tau)^2(1+\delta+\delta^2) - i\omega\tau(1+\delta). \quad (104)$$

对于小的 δ , 该式同 Birnbaum-Cohen 弛豫的近似式 (96) 之间的差别也很小. 然而对于高圆频率 ω , Rocard-Powles 介电常数

$$\frac{\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \approx -\frac{1}{(\omega\tau_{\text{短}})^2} - i\frac{1}{(\omega\tau)^3} \frac{1+\delta}{\delta^2}. \quad (105)$$

由于违背了 Kubo 理论的式 (57) 和式 (58), 与 Birnbaum-Cohen 介电常数的虚部存在极大的区别.

总之, 在大多数应用中, 高频时简单的 Rocard-Powles 弛豫可以替代相应的 Birnbaum-Cohen 弛豫. 但是, 必须注意到不能使用对德拜式 (76) 低频修正的弛豫形式, 如 Cole-Davidson 和 Navriiliak-Negami^[4] 的情况, 因为它们与 Kubo 形式相矛盾.

9. 洛伦兹色散和吸收

德拜弛豫和有关的形式通常在射频和微波区适用于介电色散和吸收, 而在红外和光频区却不行, 在该频区必须提出一个在原子尺度内有关色散和吸收机制的模型. 色散和吸收的经典模型由 H. A. Lorentz 提出, 它基于三条假定:

- (1) 介质含有带电粒子, 即离子或电子, 由服从 Hooke 定律的力束缚在它的平衡位置;
- (2) 作用在粒子上的力是各向同性的;
- (3) 带电粒子受到阻尼运动的力正比于速度.

这些假定导致对于粒子质量为 m , 电荷为 q , 受到沿 x 轴方向的振荡局部电场 $E_{\text{局部}}(t)$ 作用的运动方程为:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m\tau^{-1} \frac{dx(t)}{dt} + m\Omega_0^2 x(t) = qE_{\text{局部}}(t), \quad (106)$$

和

$$\Omega_0^2 = f/m.$$

在这些方程中, f 为 Hooke 常数; Ω_0 为无阻尼振子的共振圆频率; 而 τ 为特征阻尼或衰减时间.

对于单位体积内 N 个相同粒子具有固有实介电常数 ϵ_∞ 的介质来说, 是遵守上面三条假定的. 这些粒子的洛仑兹分布为

$$P_L(t) = Nq x(t). \tag{107}$$

局部场 $E_{\text{局部}}(t)$ 由式(1)引入的外部振荡场 $E(t) = R_e E(\omega) e^{i\omega t}$ 和洛仑兹关系式⁽⁴⁶⁾确定:

$$E_{\text{局部}}(t) = E(t) + \frac{1}{3\epsilon_\infty\epsilon_0} P_L(t). \tag{108}$$

合并以上四个方程式可以得到微分方程

$$\frac{d^2}{dt^2} P_L(t) + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} P_L(t) + \omega_0^2 P_L(t) = \frac{Nq^2}{m} E(\omega) e^{i\omega t} \tag{109}$$

和

$$\omega_0^2 = \frac{f}{m} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_\infty\epsilon_0 m}.$$

式中, ω_0 为有效共振圆频率. 除去瞬态项之外该微分方程的解为

$$P_L(\omega) e^{i\omega t} = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\tau^{-1}} E(\omega) e^{i\omega t}. \tag{110}$$

从这个解可以推导出洛仑兹介电常数 $\epsilon(\omega)$:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = \frac{1}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i(\omega/\omega_0)Q^{-1}} \tag{111}$$

和

$$\epsilon(\infty) = \epsilon_\infty \quad \text{及} \quad \epsilon(0) = \epsilon_\infty + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2}.$$

品质因子 Q 确定为

$$Q = \omega_0 \tau. \tag{112}$$

在微波和紫外之间的频区内, 共振吸收的特征品质因子 Q 列于表 4. 对于低品质因子 $Q=1$ 和 4, 作为标称圆频率 (ω/ω_0) 函数的洛仑兹介电常数 $\epsilon(\omega)$ 的实部和虚部示于图 5.

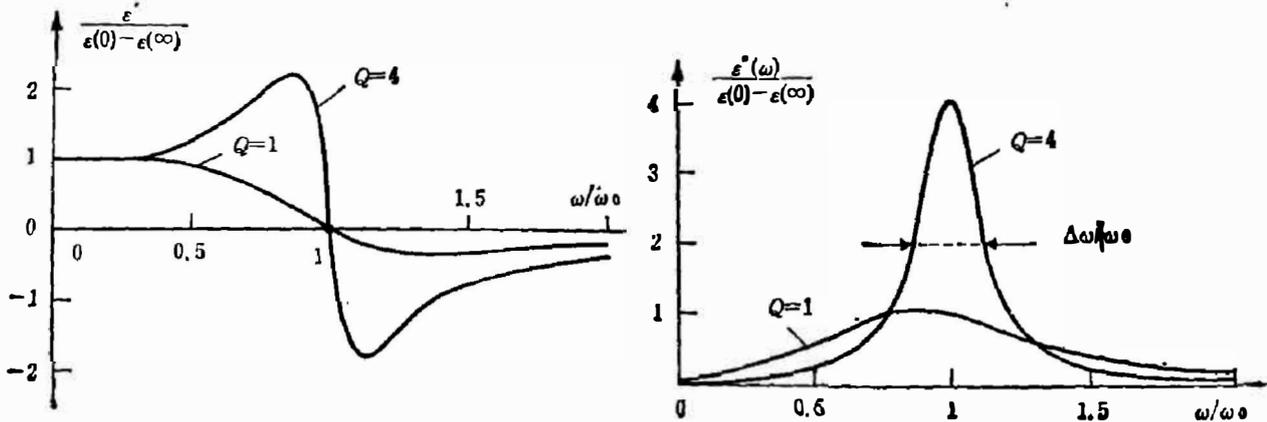


图 5 洛仑兹色散的复介电常数

Fig. 5 Complex permittivities of the Lorentz dispersion.

洛仑兹色散的实部 $\epsilon'(\omega)$ 表示为 $\epsilon'(\omega = \omega_0) = \epsilon(\infty)$, 而对于 $Q \gg 1$, 在 $\omega_1 < \omega_0$ 时, 有一极大; 而在 $\omega_2 > \omega_0$ 时, 有一极小(见图 5). 我们发现对于 $Q \gg 1$, 当圆频率 ω 在这两个极端

表 4 特征共振频率 $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ 和共振吸收的品质因子 $Q = \omega_0\tau$
 Table 4 Characteristic resonance frequencies $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ and quality factors $Q = \omega_0\tau$ of resonant absorptions.

吸收体	机制	频率区 $\nu_0(\text{Hz})$	介质	条件	品质因子 Q
极性	转动电偶	微波	气体	$P = 10^{-1} \times 133.32 \text{ Pa}$	0^4
分子	极子跃迁	$10^9 \sim 10^{11}$	气体	$P = 10^{-3} \times 133.32 \text{ Pa}$	10^6
			真空	分子束	10^7
分子	振动电偶 极子跃迁	红外 $6 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{14}$	液体	溶液	$20 \sim 50$
离子 晶体	振动晶 格吸收	红外 $3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{14}$	绝缘固体	室温	$5 \sim 50$
原子	电子跃迁	可见 5×10^{14}	真空	原子束	3×10^7

之间时, 具有 $d\varepsilon'(\omega)/d\omega < 0$ 的反常色散.

描述洛仑兹吸收的虚部 $\varepsilon''(\omega)$, 在 $\omega \approx \omega_0$ 处呈现一个狭窄的极大. 该极大的高度 ε'' 极大和宽度 $\Delta\omega$ 由品质因子 Q 确定:

$$\varepsilon''_{\text{极大}} \approx \varepsilon''(\omega_0) \approx Q[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)], \quad (113)$$

$$\frac{1}{2} \varepsilon''_{\text{极大}} \approx \varepsilon''(\omega_0 \pm \frac{1}{2} \Delta\omega) \text{ 和 } \Delta\omega \approx \omega_0/Q. \quad (114)$$

对由于永久电偶极子, 比如液体和气体中的极性分子而产生的定向极化来说, 在第七节和第八节中叙述的德拜弛豫及其修正是合适的. 这些永久偶极子重新定向通常是慢的. 因此, 在低频时观察到了德拜弛豫, 而洛仑兹色散和吸收则处理离子或电子的极化. 前者发生于分子振动和固体之中, 以红外区的吸收和色散而被观察到. 后者表示原子和分子的电子态的改变, 表现为在可见和紫外区的色散, 吸收和发射. 这些现象确立了介电色散概念的高频极限. 由 $\varepsilon'(\omega)$ 和 $\varepsilon''(\omega)$ 来表征的定向、离子和电子极化的介电介质的特征色散和吸收示于图1.

鉴于 Kubo 形式, 式(111)的洛仑兹介电常数也可用虚变量 $P = i\omega$ 写成拉普拉斯变换式(参见式 65):

$$\frac{\varepsilon(p = i\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = L[-d\Phi/dt] = \omega_0^2 [p^2 + \tau^{-1}p + \omega_0^2]^{-1}. \quad (115)$$

由式(115)可以推导出洛仑兹模型的归一化宏观弛豫函数:

$$\Phi(t) = \Phi_L(t) = \exp(-|t|/2\tau) [\cos\omega_1 t + (1/2\omega_1\tau)\sin\omega_1|t|] \quad (116)$$

和

$$\omega_1 = \omega_0 [1 - (2Q)^{-2}]^{1/2}.$$

$\Phi_L(t)$ 表达式还描述了其长时行为, 其短时变化可由下式近似确定:

$$\Phi_L(t \rightarrow +0) \approx 1 - \frac{1}{2} (t/\tau_{\text{短}})^2 + \frac{1}{6Q} (\omega_0 t)^3 \quad (117)$$

和

$$\tau_{\text{短}} = 1/\omega_0.$$

没有消去的 t^3 项表明, 洛仑兹形式没有满足 Kubo 理论式(57)和(58)的所有条件.

10. 结 论

本文试图以一种统一和可靠的数学形式评述绝缘体介电色散理论。这意味着一些公式的表达式通常在有关介电色散的文献中没有遇到过。该评述还阐明了从何处去改进理论和模型。一个有待解决的问题是难于用确定偶极-偶极相互作用的互相关函数替代局部场概念^[15]。最后,作者希望该评述有助于科学工作者解释他们的包括红外和亚毫米波光谱测试的实验结果。

致谢——作者之一感谢 G. Birnbaum 博士(NBS, Washington, USA), P. Grosse 教授(TH, Aachen, FRG), T. S. Moss 博士(Malvern, UK), W. Känzig 教授, S. Gnepf 博士, B. Keller 博士和 K. Müller 博士(ETH, Zürich, CH)所给予的有价值的讨论和建议,并感谢 Anliker 夫人打印手稿。

参 考 文 献

- [1] Birnbaum G. and Cohen E. R., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970), 2885.
- [2] Bottcher C. J. F., *Theory of Electric Polarization*, Vol. 1 Dielectrics in Static Fields, Elsevier, Amsterdam, (1973).
- [3] Bottcher C. J. F. and Bordewijk P., *Theory of Electric Polarization*, Vol. 2, Dielectrics in Time-Dependent Fields, Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [4] Chantry G. W., *Long-wave Optics*, 2 Vols., Academic Press, N. Y., (1984).
- [5] Chelkowski A., *Dielectric Physics*, Elsevier, Amsterdam, (1980).
- [6] Coelho R., *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Elsevier Amsterdam, (1979).
- [7] Cole K. S., and Cole R. H., *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 341.
- [8] Daniel V. V., *Dielectric Relaxation*, Academic Press, N. Y., (1967).
- [9] Davies M., ed. *Dielectric and Related Molecular Processes*, Vol. 2 The Chemical Society, London, (1973).
- [10] Debye P., (1929): *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig; *Polar Molecules*, Dover, N. Y. (1954).
- [11] Fröhlich, H., *Theory of Dielectrics*, University Press, Oxford, 2nd ed., (1958).
- [12] Goodman, C. H. L. ed., *The Physics of Dielectric Solids*. The Institute of Physics, Bristol London (1980).
- [13] Harbecke B., *Appl. Phys.*, **A40** (1986), 151.
- [14] Hill, M. et al., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand, London, (1969).
- [15] Keller, B., p. Ebersold and F. K. Kneubühl, *J. Phys.*, **B3** (1970), 688~703.
- [16] Kittel, Ch. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, N. Y., (1971).
- [17] Kohler, F., *The Liquid State* Verlag Chemie, Weinheim, (1972).
- [18] Kramers, H. A. and Kronig, R. de L., *Z. Physik*, **30** (1919), 521~522.
- [19] Kronig, R. de L., *J. Opt. Soc. Am.*, **12** (1926), 547.
- [20] Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan*, **12** (1957), 50; *Lectures in Theoretical Physics*, Interscience, N. Y. 1, Chapt. 4, (1958); *Rep. Prog. Phys.* **29**, (1966), 255.
- [21] McConnell, J., *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*, Academic Press, London, (1980).
- [22] Marlow, G. S. W. ed., *Dielectrics Faraday Society*, Gurney Jackson, London, (1946).
- [23] Moss, T. S., *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworths, London, and Academic Press, N. Y., (1959).
- [24] Powles, J. G., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, (1948), 802.
- [25] Rocard, T., *J. Phys. Radium*, **4**, (1933), 247.
- [26] Scaife, B. K. P., *Complex Permittivity*, The English University Press, London, (1971).
- [27] Smyth, C. P., *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, N. Y., (1955).
- [28] Von Hippel, A. R. ed., *Dielectric Materials and Applications*, Wiley, N. Y., and Chapman, London, (1954).
- [29] von Hippel, A. R. ed., *Dielectrics and Waves*, Wiley, N. Y., and Chapman, London, (1954).

- [30] Wang, C. H., *Spectroscopy of Condensed Media*, Academic Press, N. Y., (1985).
[31] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. ed., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, N. Y., (1965).
[32] Bracewell, R. *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw Hill, N. Y., students ed., (1986).
[33] Champeney, D. C., *Fourier Transforms and Their Physical Applications*, Academic Press, London N. Y., (1973).
[34] Erdelyi, A., Magnus, W., Oberhettinger, F., Tricomi, F. G., *Table of Integral Transforms*, 2 Vols., McGraw Hill, N. Y., (1954).
[35] Gradshteyn, I. S., and Ryzhik, I. W., *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, N. Y. 2nd. ed., (1965).
[36] Titmarsh, E. C., *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, (1948)

REVIEW ON THE THEORY OF THE DIELECTRIC DISPERSION OF INSULATORS*

Fritz K. KNEUBÜHL, CAO HONGRU**

(Infrared Physics Laboratory, Institute of Quantum Electronics, ETH, CH-8093, Zurich, Switzerland)

ABSTRACT

The theory of the dielectric dispersion of insulators is reviewed with special emphasis on the infrared and submillimeter-wave spectral regions. The basic concepts of linear response, causality, local field, correlation, etc. are described with a uniform advanced mathematical formalism which gives insight into the merits and disadvantages of the present models. The models and formulas presented are supplemented by experimental data.

* This review is based on research supported by ETH Zürich and the Swiss National Science Foundation.

** Visiting Scholar from Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei, Anhui, China.