德拜弛豫理论的偏离和修正

◆概述

Debye理论与某些电介质(如水)的介电常数频率,温度特征接近,但与大多数电介质复介电常数的频率特征曲线相偏离,其原因有两点:

- ①. Debye方程中没有计及电介质漏导的损耗;
- ②. Debye方程只有单一的弛豫时间。

德拜弛豫理论的偏离和修正

◆计及漏导电流的介电损耗

在交变电场作用下,实际电介质的损耗包括弛豫极化损耗和漏导电流损耗,它们都是有功电流,同样以热形式散发来。 徳拜方程应修正为

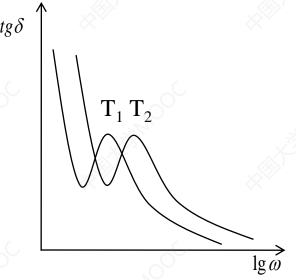
$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\gamma}{\omega \varepsilon_0}$$

则计及漏导的损耗角正切为:

$$tg\delta = tg\delta_G + tg\delta_P$$

$$tg\delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} + \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0} \left[\frac{1}{\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}} \right]$$



记及漏导的损耗角正切与频率关系

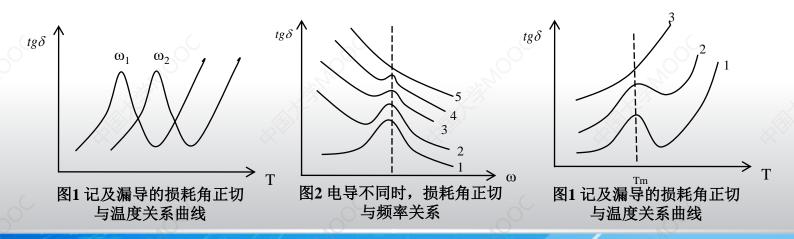
◆与频率的关系:

(2) 频率雅高,极电调豫揭充开始的摄耗,出现损耗增强。

tgδ与温度的关系:

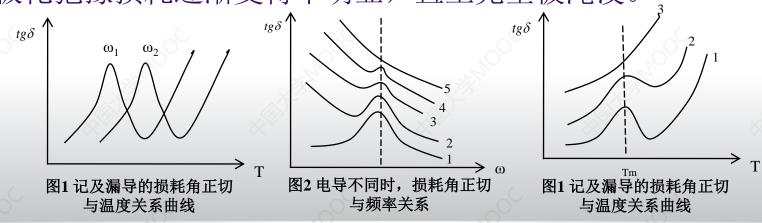
电导率: $\gamma = Ae^{-B/T}$

当温度很低,由于,值小,电导引起的损耗比较小,介质损耗主要决定于弛豫过程;当温度很高,,很高,漏导损耗呈指数式上升,主要考虑电导的影响。



 γ 增加时,电导损耗的比例相应增加。当 γ 很小, $tg\delta \sim \ln \omega$ 表现明显的极化弛豫损耗特征。随 γ 增加,弛豫损耗极大值完全被淹没, $tg\delta$ 随频率增加很快下降,表现电导损耗特征。

tgδ~T的关系服从γ~T的指数变化关系。随着电导率升高,极化弛豫损耗逐渐变得不明显,直至完全被淹没。



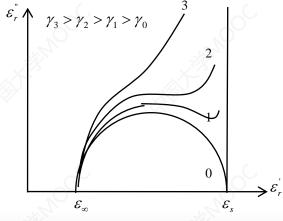
◆漏导损耗对Cole—Cole图的影响:

自由电荷引起的电导率,对复介电常数的贡献 -iy/ωε,,通常把有电导介质材料看作是由一种理想 的介质与一个电阻并联而成,故具有电导的存在 弛豫机构的介质材料的复介电常数为:

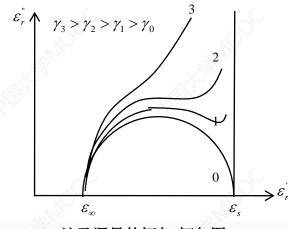
$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - \frac{i\gamma}{\omega\varepsilon_0}$$

$$\varepsilon_r^{'}(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)$$

$$\varepsilon_r^{''}(\omega) = \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$



计及漏导的柯尔-柯尔图



计及漏导的柯尔-柯尔图

- ◆ Debye方程偏离实验结果是由于它只表示了弛豫时间相同的单一极化弛豫机制,而实际电介质往往存在着弛豫时间不同的一系列极化弛豫机制,
- ◆ 这是因为电介质中有不同类型,不同组分的偶极子同时存在,每一种都具有特征的弛豫时间,
- ◆ 或者对于同类偶极分子,其固有偶极矩与分子长轴不平行, 这种情况也会出现特征的弛豫时间。

设在一定温度下,电介质材料有 N 种按不同比例分布的弛豫时间常数 τ_i ($\models 1,2,\dots$ N),则弛豫函数为各弛豫函数的迭加:

$$f(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{A_i}{\tau_i} e^{-t/\tau}$$

其中 A_i 为权重系数,小于 1,且归一化, $\sum_{i=1}^{N} A_i = 1$,表示时间常数 τ_i 出现的几率。

弛豫极化强度为:

$$P_{r}(\omega) = \sum_{i} P_{ri}(\omega) A_{i} = \sum_{i} \frac{\varepsilon_{0} \chi_{rei} A_{i}}{1 + i\omega \tau_{i}} E$$

在极限情况下, τ_i 可在 $0 \sim \infty$ 范围内连续取值,设 $f(\tau)$ 为弛豫时间 τ 的几率分布函数, $f(\tau)d\tau$ 表弛豫时间在 τ 到 $\tau+d\tau$ 范围的几率通常 $f(\tau)$ 也是归一化的,即 $\int_0^s f(\tau)d\tau=1$ 。

上述各式求和由积分替换,则:

$$\begin{split} P_r(\omega) &= \int_0^\infty P_r f(\tau) d\tau = \varepsilon_0 \chi_{re} (\int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega \tau}) E \\ P(\omega) &= \varepsilon_0 (\chi_\infty + \chi_{re} (\int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega \tau}) E = \varepsilon_0 \chi_r^*(\omega) E \\ \chi_r^*(\omega) &= \chi_\infty + \chi_{re} \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega \tau} \\ \varepsilon_r^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega \tau} \end{split}$$

实部:
$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

虚部: $\varepsilon_r''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau f(\tau)d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$

利用上式进行定量计算,首先须确定弛豫时间分布函数 f(r) f(r) 取决于电介质中的微观弛豫机构,对每一种电介质应该从理论上或实验方法逐个予以确定,实际上往往采用大量实验所积累的一些通用分布函数和经验关系来计算。

- ◆ 弛豫时间分布函数根据经验总结主要有以下几种
- (i) 正态分布函数 $f(\tau) = Ce^{-\tau^2/\tau_0^2}$

其中 C 为常数, τ0 为最可几弛豫时间,参数 C 和τ₀可通过实验曲线的拟合获得。

(ii) Kirkwood—Fouss 分布函数 $f(\tau) = \frac{1}{2chy + 2}$ $y = \ln \frac{\tau}{\tau_0}$

此函数用于线形高分子化合物,也适用于计算玻璃种的驰豫极化,但与试验结果均有一定差别。

◆复介电常数与频率的经验关系

实验上确定分布函数 $f(\tau)$ 的形式与确定 ϵ ,和 ϵ ,频率的关系完全是一回事,当 $f(\tau)$ 已知,可计算 ϵ ,和 ϵ ,与频率的关系,若 ϵ ,和 ϵ ,与频率的关系已知,可利用傅立叶积分求出 $f(\tau)$ 的形式。通常用 ϵ ,和 ϵ ,与频率的的经验关系来概括实验结果。

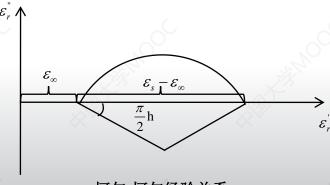
◆复介电常数与频率的经验关系

Cole—Cole 经验关系

当介质存在着一系列弛豫时间, ε, 和ε, 的关系是一段园弧

其圆心落在点横轴下方,两位科尔提出了下面的修正:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-h}}$$



柯尔-柯尔经验关系

偏斜Davidson—Cole 图

在 Co le 一Co le 经验关系和 Fouss一K irkw ood 经验关系中只适用于弛豫时间在最可几,附近作连续对称分布的情况。

当弛豫时间。不对称分布时,则柯尔-柯尔图发生偏斜,也称Davidson—Cole 图。

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\alpha}$$

其中0≤α≤1, 当α=1时即为德拜弛豫方程。

