

一、电介质的极化

电介质的极化包括弹性位移极化和弛豫极化。

前者包括电子弹性位移极化和离子位移极化，这两种极化的时间非常短，与温度的依赖关系不大。后者包括固有电矩的取向极化和缺陷偶极矩的取向极化（又称界面极化）。

一、电介质的极化

固有电矩的取向极化与热平衡性质（温度）有关，缺陷偶极矩的取向极化与电荷的堆积过程有关，需要很长弛豫时间（ 10^{-8} - 10^{-2} s），称弛豫极化。

电介质的极化是一个弛豫过程，从施加电场到极化平衡需要一定的时间，这个时间称弛豫时间。

一、电介质的极化

极化弛豫造成电介质内部电位移 D 与场强 E 具有一定相位差，因此引起介质损耗。

在恒定电场作用下的介电常数称静态介电常数，以 ϵ_s 或 ϵ_r 表示。

在恒定电场作用下，弹性位移极化和弛豫极化都来得及响应， ϵ_s 总是大于或等于变化电场作用下的介电常数，在没有说明电场频率时， ϵ_r 表静态介电常数 ϵ_s 。

二、气体电介质

◆气体电介质

气体电介质分为非极性和极性两类。
在压力不太高时，气体分子间距足够大，
无论非极性或极性气体，分子间的相互作用可忽略不计，Lorentz有效场和Clausius—Mossotti 方程适用气体。

二、气体电介质

一、非极性气体：

单原子，相同元素构成的双原子，分子或结构对称的多原子分子组成的气体He, H₂, O₂, N₂, NO₂, CH₄, 这类气体的极化主要是电子位移极化。

二、气体电介质

多原子分子的极化率，在一级近似下，不考虑分子中各原子极化的相互影响，极化率具有加和性，即非极性气体分子极化率是各原子极化率之和。

$$a = a_e = \sum_i n_i a_{ei}$$

二、气体电介质

$$a = a_e = \sum n_i a_{ei}$$

n_i 和 a_{ei} 是分子中第*i*种原子的数目及电子位移极化率。

若已知分子极化率 a ，由克—莫方程可估算介电常数。

二、气体电介质

双原子分子的分子极化率

$$\alpha = 2 \times 4\pi\epsilon_0 a^3$$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0}$$

在标准状态下，其他单位体积分子数

$$n_0 = 2.687 \times 10^{25} / m^3$$

$$\epsilon_r = \frac{1 + 2n_0 \alpha / 3\epsilon_0}{1 - n_0 \alpha / 3\epsilon_0} \approx 1.00067$$

二、气体电介质

这时，洛伦兹有效电场约等于宏观平均电场

$$E_e = \frac{\varepsilon_r + 2}{3} E \approx E$$

克-莫方程 $\varepsilon_r - 1 = n_0 \alpha / \varepsilon_0$ $\varepsilon_r = 1 + n_0 \alpha / \varepsilon_0$

二、气体电介质

非极性气体介电常数与压力和温度关系

理想气体的状态方程 $p = n_0 k T$

(1) 当体积不变, $T \uparrow$, $p \uparrow$, n_0 不变,
 ϵ_r 不随温度和压力变化。

二、气体电介质

$$p = n_0 kT$$

(2) 当温度T不变, 压力p与 n_0 成正比,

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{p\alpha}{3kT\varepsilon_0}$$

对 p 求导数

$$\frac{d\varepsilon_r}{dp} = \frac{\alpha(\varepsilon_r + 2)^2}{9\varepsilon_0 kT}$$

$$\varepsilon_r \approx 1$$

$$\frac{d\varepsilon_r}{dp} \approx \frac{\alpha}{\varepsilon_0 kT} = C$$

C 为常数

二、气体电介质

当压力不太高, $\epsilon_r \approx 1$, 气体介电常数 ϵ_r 随压力线性上升; 当压力较高, ϵ_r 明显大于1, 不合适。

二、气体电介质

$$p = n_0 k T$$

(3) 当压力 p 不变, $T \uparrow$, $n_0 \downarrow$, $\epsilon_r \downarrow$

对 T 求导, $\frac{d\epsilon_r}{dT} = -\frac{\alpha(\epsilon_r + 2)^2}{9\epsilon_0} \frac{p}{kT^2}$

当 p 不太大时, $\epsilon_r \approx 1$, $\frac{d\epsilon_r}{dT} = -\frac{\alpha p}{\epsilon_0 k T^2} = -\frac{\alpha n_0}{\epsilon_0 T} = -\frac{\epsilon_r - 1}{T}$

介电常数的温度关系:

等压介电温度系数 $\gamma = \frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = -\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r T} = -\frac{\epsilon_r - 1}{T}$

二、气体电介质

在标准状态 $T = 273K$ $p = 1$ 大气压

$$\varepsilon_r = 1.00067$$

$$\gamma = 10^{-5} \sim 10^{-6} / K \quad \text{很小}$$

二、气体电介质

一、极性气体：

结构不对称多原子分子组成的气体 HCl, SO₂, SF₆, CO, CH₃Cl, CCl₃F, 这些分子有固有偶极矩 m_0 , 对于极性气体, 除了电子极化外, 还有偶极子转向极化。

二、气体电介质

扩展的克—莫方程：

分子极化率 $a = a_e + a_m = a_e + m_0^2 / 3kT$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right)$$

极性气体的介电常数 ϵ_r 约等于1

二、气体电介质

极性气体介电常数与压力和温度的关系：

(1) 体积恒定

$$\frac{d\varepsilon_r}{dT} \Big|_{V=C} = -\frac{n_0 \mu_0^2}{3\varepsilon_0 k T^2} = -\frac{1}{T} \left(\frac{n_0 \mu_0^2}{3\varepsilon_0 k T} \right) = -\frac{1}{T} (\varepsilon_r - n^2)$$

等容温度系数 $\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dT} \Big|_{V=C} = -\frac{1}{T \varepsilon_r} (\varepsilon_r - n^2) = -\frac{1}{T} (\varepsilon_r - n^2)$

二、气体电介质

(2) 温度恒定

$$\frac{d\varepsilon_r}{dp} = \frac{(\varepsilon_r + 2)^2}{9\varepsilon_0 kT} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

当 $\varepsilon_r \approx 1$

$$\frac{d\varepsilon_r}{dp} = \frac{1}{\varepsilon_0 kT} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) = C \quad C \text{ 为常数}$$

恒压下的压力系数:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{d\varepsilon_r}{dp} \approx \frac{n_0}{\varepsilon_0 p} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) = \frac{\varepsilon_r - 1}{p} \quad \text{与 } p \text{ 成反比}$$

二、气体电介质

(3) 压力恒定 $\varepsilon_r \approx 1$ $\varepsilon_r - 1 = \frac{p}{\varepsilon_0 k T} (\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})$

$$\left. \frac{d\varepsilon_r}{dT} \right|_{p=C} = -\frac{p}{\varepsilon_0 k T} \frac{1}{T} (\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT}) - \frac{p}{\varepsilon_0 k T} \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{T} = -\frac{\varepsilon_r - 1}{T} - \frac{\varepsilon_r - n^2}{T}$$

恒压下的介电温度系数 $\frac{1}{\varepsilon_r} \left. \frac{d\varepsilon_r}{dT} \right|_{p=C} = -\frac{\varepsilon_r - 1}{T} - \frac{\varepsilon_r - n^2}{T}$

当 $T = 273K$ ，极性气体介电常数在体积不变和压力不变的温度系数的量级 $10^{-5} \sim 10^{-6} K$

三、非极性液体和固体电介质

◆非极性液体和非极性固体电介质

包括原子晶体（金刚石），不含极性基团的分子晶体（硫），非极性高分子聚合物（聚乙烯等），这些非极性液体和固体电介质，分子固有偶极矩为零，以电子位移为主，由于分子在空间作无规则运动，每点的几率是相等的，作用于每个分子的有效场是Lorentz有效场，故克—莫方程适用

三、非极性液体和固体电介质

其分子极化率 $\alpha = \alpha_e = \sum n_i \alpha_{ei}$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0}$$

介电常数 ϵ_r 随温度变化:

对 T 求导数

$$\frac{3}{(\epsilon_r + 2)^2} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0 n_0} \frac{dn_0}{dT} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT}$$

介电温度系数

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - 1)}{3\epsilon_r} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT}$$

三、非极性液体和固体电介质

对一定质量的电介质 $Vn_0 = (V + dV)(n_0 + dn_0)$

分子总数不变

$$\frac{dn_0}{n_0} = -\frac{dV}{V}$$

两边同除以 dT

$$\frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\beta_V$$

体积膨胀系数

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

三、非极性液体和固体电介质

液体和固体电介质的温度系数为

$$10^{-3}/^{\circ}\text{C} \text{ 和 } 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$$

固体电介质 $\beta_V = 3\beta_l$ β_l 为线性膨胀系数

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \beta_l$$

大约为 $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，即温度每升 100°C ，介电常数的变化约百分之几。

四、极性液体电介质

◆极性液体电介质

极性液体电介质固有偶极矩大于 0.5D （一般大于 1.5D 称强极性液体，小于 1.5D 称中极性液体），分子中含有基团，并且分子结构不对称，具有固有偶极矩，这类电介质除电子位移极化率外，还有偶极子转向极化。

四、极性液体电介质

分子极化率: $a = a_e + m_0^2/3kT$

对于强极性液体, μ_0 较大, 偶极子转向极化占主导地位, ϵ_r 在2.5以上, 均大于 n^2 , Lorentz有效场不适应极性液体电介质, 否则带来荒谬结果。

四、极性液体电介质

根据克—莫方程
$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 a}{3\epsilon_0} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right)$$

当
$$\frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right) < 1 \quad m_0 < \sqrt{3kT \left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - a_e \right)}$$

ϵ_r 为有限正值 合理

四、极性液体电介质

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 a}{3\epsilon_0} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(a_e + \frac{m_0^2}{3kT} \right)$$

当 $\frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} = 1$ $m_0 = \sqrt{3kT \left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - a_e \right)}$ $\epsilon_r = \infty$

不合理。

当 $\frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} > 1$, $m_0 > \sqrt{3kT \left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - a_e \right)}$ $\epsilon_r < 0$

负值，不合理。

四、极性液体电介质

实际上有些极性液体电介质分子固有偶极矩的大小，不满足上述的条件。

例如甲醇， $\varepsilon_r = 32.6$

$$\mu_0 = 5.67 \times 10^{-30} \text{ cm} = 1.7 D$$

四、极性液体电介质

极性液体电介质往往采用Onsager有效电场，满足Onsager方程：

$$\epsilon_r - 1 = \frac{n_0 g}{\epsilon_0 (1 - a_e f)} \left[a_e + \frac{m_0^2}{3(1 - a_e f) kT} \right]$$

其中 $g = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1}$

$$f = \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)4\pi\epsilon_0 a^3} = \frac{2n_0}{3\epsilon_0} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1}$$

四、极性液体电介质

两种极端情况：

(1) 频率很高时，偶极子转向极化来不及发生，只有电子位移极化。第一项起作用，介电常数等于光频介电常数 ε_∞

$$\varepsilon_\infty - 1 = n_0 g_\infty \alpha_e / \varepsilon_0 (1 - \alpha_e f_\infty)$$

$$g_\infty = \frac{3\varepsilon_\infty}{2\varepsilon_\infty + 1}$$

$$f_\infty = \frac{2n_0}{3\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\varepsilon_\infty + 1}$$

四、极性液体电介质

得克—莫方程 $\frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{2\varepsilon_{\infty} + 1} = n_0 \alpha_e / 3\varepsilon_0$

对非极性液体 $\mu_0 = 0$

Onsager方程转化为克—莫方程

四、极性液体电介质

(2) 静电场或低频率下，电子位移极化和偶极转向几乎同时发生，介电常数为静态介电常数 ϵ_s

$$g_s = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1}$$

$$f_s = \frac{2n_0}{3\epsilon_0} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} = \frac{2(\epsilon_\infty - 1)(\epsilon_s - 1)}{\alpha_e (\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon_s + 1)}$$

有

$$\frac{(2e_s + e_\infty)(e_s - e_\infty)}{e_s (e_\infty + 2)^2} = \frac{n_0}{3e_0} \frac{m_0^2}{3kT}$$

四、极性液体电介质

对极性液体电介质

$$\varepsilon_s \gg \varepsilon_\infty$$

$$e_s \gg \frac{(e_\infty + 2)^2}{2} \frac{n_0}{3e_0} \frac{m_0^2}{3kT}$$

四、极性液体电介质

极性液体电介质的介电常数与温度成反比，对偶极子转向极化来说。随温度升高，热运动阻碍取向作用加强的缘故，温度升温，液体体积膨胀，液体密度减小，分子浓度降低，介电常数减小。

五、极性固体电介质

◆极性固体电介质

主要指极性有机高分子聚合物，它们含有极性基因，结构不对称，有固有偶极矩，在室温下，分子处于相互牢固地结合在一起，只可能有电子位移极化和离子位移极化，由于这两种极化建立和消失时间短（ 10^{-15} - 10^{-12} s）相应介电常数均不大。

五、极性固体电介质

极性有机高分子聚合物是有一系列链节（组成高分子的单元）组成，链节中又含有极性基团，链节具有偶极矩，称偶极链节，极性基团有偶极基团。

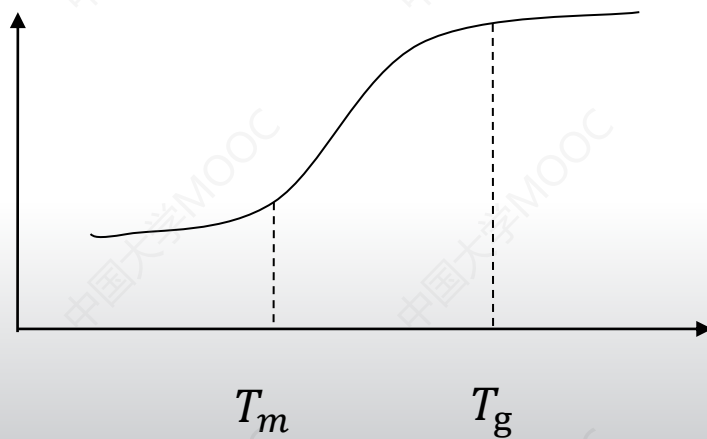
五、极性固体电介质

软化温度 T_m ：整个有机大分子开始运动（从低—高温）或开始“冻结”（从高—低温）的温度。在 T_m 以上整个大分子蠕动。

玻化温度 T_g ：链节开始运动（从低—高温）或开始“冻结”（从高—低温）的温度。

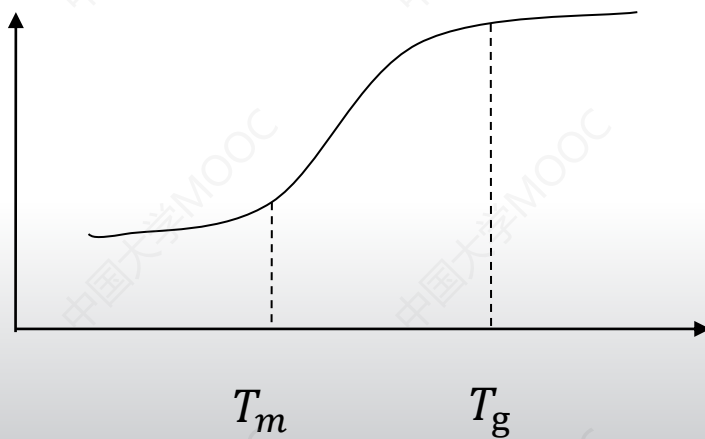
五、极性固体电介质

$T_g < T < T_m$ 高聚物处于高弹态，保持固体状态，固体发生弹性形变，以链节热运动为主，这一状态与橡胶弹性相似，称橡胶态。



五、极性固体电介质

$T < T_g$ ，以极性基团热运动为主，失去高弹性变形特点，聚合物只有较小变形，是一种弹性模量很大的坚硬固体，很象玻璃，故称玻璃态。



五、极性固体电介质

在玻化温度以下，极性基团的转化极化为主，称偶极基团极化；

在玻化温度以上，链节的偶极转向极化为主，称偶极链节极化；

在 T_g 附近，介电常数显著增加。 $T > T_m$ ，大分子蠕动。

五、极性固体电介质

橡胶：玻化温度 T_g 低于室温，高温下处于高弹态的聚合物（ $T > T_g$ 时）

塑料：玻化温度 T_g 高于室温，室温下（ $T < T_g$ ）处于玻璃态的聚合物