

慢极化效应和因果律^{*}

沈 韩¹, 王卫林², 席小玲², 黎 明², 李景德¹

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;

2. 江西宜春学院物理系, 江西 宜春 336000)

摘 要: 在 $10^{-4} \sim 10^5$ Hz 的宽频段测量了钛酸锶钡的复介电常数, 归纳出了 $\epsilon(\omega)$ 的经验公式; 它不满足 K K 关系, 实验证明了慢极化效应的存在使马尔可夫过程的因果律不再正确, 而必须采用非马尔可夫过程的更为广泛的因果律。

关键词: 因果律; 慢效应; 时域介电谱; 钛酸锶钡

中图分类号: O482 4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 04-0031-03

因果律是物理学的基本公理, 它有两种不同的表述形式。马尔可夫过程 (Markovian procedure) 的因果律确认^[1]: 过去不受未来的影响; 但时间 $t > t_0$ 的未来可完全决定于 t_0 瞬时的初条件而不受 $t < t_0$ 的历史的影响。非马尔可夫过程的因果律还要认为 $t \leq t_0$ 的历史可以影响 $t > t_0$ 的未来。久保 (Kubo R) 在马尔可夫过程因果律的假设下证明了: 在角频率为 ω 的正弦式外加作用下, 只要体系的响应是线性因而可以叠加, 则响应也以相同的 ω 作正弦式的变化^[1]; 从而可用一个复数来描述响应与作用的比值。例如电位移 D 和正弦式外电场 E 之间有关系。

$$D = \epsilon \epsilon_0 E, \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

其中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为相对介电常数。而且, ϵ 的实部 $\epsilon'(\omega)$ 和虚部 $\epsilon''(\omega)$ 之间有关系^[2]

$$\begin{cases} \epsilon'(\omega) - \epsilon_h = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(v) v dv}{v^2 - \omega^2} \\ \epsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{[\epsilon'(v) - \epsilon_h] \omega dv}{v^2 - \omega^2} \end{cases} \quad (2)$$

(2) 式称为 Kramers Kronig (K K) 关系。

1 实验结果与讨论

实验证明, 当体系中出现慢效应时, 涉及的是非马尔可夫过程^[3]。下面用慢极化效应证明, 虽然也可用传统的方法测出一个复介电常数 ϵ , 但 K K 关系不再正确。为此, 选用了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷样品; 烧银电极面积 986 mm^2 , 电极间距

0.461 mm, 电极间为真空时电容 $C_0 = 18.9 \text{ pF}$ 。分别用时域和频域方法测出样品的电容 C , 就可得出 $\epsilon = C/C_0$ 。时域方法^[4]可将样品的静态介电常数 ϵ_s 分解为快效应介电常数 ϵ_h 和慢效应介电常数 ϵ_L 之和。实验给出在 60°C 时

$$\epsilon_h = 672.5, \epsilon_L = 1.183 \times 10^4 \quad (3)$$

可见样品的极化过程中, 慢效应起着主要作用。

由计算机控制 16 位 D/A 可以产生不同频率的正弦电压

$$U = U_m \cos \omega t \quad (4)$$

频率下限可低至 10^{-6} Hz。以之加于样品并记录通过样品的电流 $I(t)$, 发现在 $10^{-4} \sim 10^5$ Hz 范围电流仍是正弦式的, 可写为

$$I(t) = I_m \cos(\omega t + \phi) \quad (5)$$

因而按频域测量的定义^[5]可得到

$$\begin{cases} \epsilon' = (I_m \cos \phi) / \omega U_m C_0, \delta + \phi = \pi/2 \\ \epsilon'' = (I_m \sin \phi) / \omega U_m C_0 \end{cases} \quad (6)$$

由此得到 60°C 时 $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 的一些测量结果示于图 1 中的黑点。

因为慢效应的响应时间长达 143 s, 而快效应的响应时间可短至微秒, 故必须作覆盖 9 个数量级的宽频段测量。在如此之宽的范围, 频域复 ϵ 可用两个经验公式拟合为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega), \omega = 2\pi f \quad (7)$$

$$\epsilon_1 - \epsilon_h = \frac{\epsilon_s - \epsilon_h}{2 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (8)$$

* 收稿日期: 2001-10-24

基金项目: 江西省教育厅资助项目 (2001387); 中山大学青年教师科研启动基金资助项目 (99-019-429304)

作者简介: 沈韩 (1973-), 男, 讲师; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

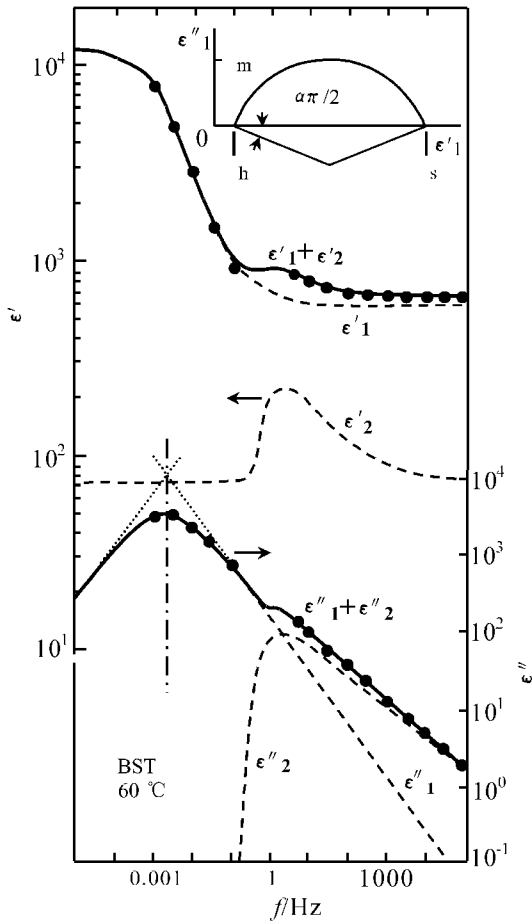


图 1 宽频段介电谱

Fig. 1 Dielectric spectra in wide frequency range

$$\epsilon_2 - \epsilon'_h = A \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{-B} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{\frac{1}{\Delta}} + 1 \right] \exp(-i\beta) \tag{9}$$

$\epsilon_1 = \epsilon'_1 - i\epsilon''_1$ 的实部和虚部可分别写为^[6]

$$\begin{cases} \epsilon'_1 - \epsilon_h = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_h) \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \\ \epsilon''_1 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_h) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \end{cases} \tag{10}$$

(8) 和 (10) 式给出的点在复 ϵ_1 平面上组成一段圆弧, 参见图 1 的套图; 图中标出了 $\epsilon_h, \epsilon_s, \alpha$ 的意义。根据样品 BST 的实验结果得到

$$\begin{aligned} \epsilon_h &= 600, \epsilon_s = 1.180 \times 10^4, \\ \alpha &= 0.3129, \tau = 77.53 \text{ s} \end{aligned} \tag{11}$$

Cole 等^[6] 证明了 (8) 和 (10) 式满足 K K 关系。 (9) 式中 $\epsilon_2 = \epsilon'_2 - i\epsilon''_2$ 的实部和虚部已明显地分开, 并且有关系

$$\epsilon''_2(\omega) = [\epsilon'_2(\omega) - \epsilon'_h] \tan \beta \tag{12}$$

(12) 式给出的点在复 $\epsilon_2(\omega)$ 平面上组成一段直线。对不同 x 值的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷, 用 HP4192A 阻抗分析仪在高于 5 Hz 的频域测量中, 都可观察到 (12) 式类型的直线段^[7]。在聚合物中也可观察到类似结果^[8]。经验公式 (9) 是作者归纳了大量有关慢效应的频域测量结果得出的。对于 60 °C 的 BST, $\omega_0/2\pi = 1 \text{ Hz}$, $\Delta = 5$, $\beta = \pi k$, 而

$$A = 316.9, B = 0.380, \epsilon'_h = 72 \tag{13}$$

由 (11) 和 (13) 式的参数计算出 (9) 和 (10) 式中的 $\epsilon'_1, \epsilon''_1, \epsilon'_2$ 随 ω 的变化示于图 1 中的短划线。由 (7) 式给出 $\epsilon'_1 + \epsilon'_2, \epsilon''_1 + \epsilon''_2$ 的值示于图 1 中的黑线; 经验公式曲线和实验点在广阔的频段上完全符合。在 30 °C 对同一样品低至 0.00033 Hz 的测量给出类似结果。预期这种符合程度还可外推至 10^{-6} Hz , 即共覆盖 11 个数量级。但超低频测量很费时间, 当正弦式外电压加上后要连续观察超过至少 10 个周期后才能判断电路已建立稳态电流 $I(t)$ 。因此, 周期为 3000 s 的一个点的测量, 就已要连续观察超过 10 h。后面的讨论将指出, 这样的频域测量已失去意义。

(9) 和 (12) 式是关于慢极化效应的实验结果。若 K K 关系对慢极化效应仍正确, 则以 (12) 式代入 (10) 式得到

$$\int_0^\infty \frac{\epsilon'_2(v) (\tan^2 \beta + \omega) dv}{v^2 - \omega^2} = 0 \tag{14}$$

根据复变函数的定义, (2) 和 (14) 式的积分应取主值; 即在积分中要除去 $v = \omega$ 的孤立奇点。容易看出, 方程 (14) 惟一确定了一个 v_0 值; 当 $\omega < v_0$ 时, 左边的积分大于零。而当 $\omega > v_0$ 时积分小于零。对于 $\omega \neq v_0$ 的积分, (14) 式是错误的。因此, 实验给出了 (12) 式就证明了 $\epsilon_2(\omega)$ 不满足 K K 关系, 从而 (7) 式的 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + \epsilon_2$ 也不满足 K K 关系。前面已指出, K K 关系的推导只需两个充分必要的条件; 即响应是线性的, 而且马尔可夫因果律正确。实验表明, 出现 (12) 式的许多陶瓷和聚合物的介电响应是线性的。故 K K 关系的不满足只能归因于体系中出现的慢极化效应使得马尔可夫因果律不再正确。这时, 必须采用更为广泛的非马尔可夫过程的因果律。

3 结 论

作者的集体近 19 年来曾无选择性地普查过数百种电介质, 发现 (3) 式中慢 ϵ_l 和快 ϵ_h 的比值均在 $10^{-3} \sim 10^2$ 之间。就是说还未找到过没有慢效应的电介质。因此, K K 关系只对某些电介质近似

地正确。K K 关系的不满足, 使得(4) — (6) 式形式上定义的复 ϵ 在理论上失去依据。当慢效应相对于快效应不能忽略时, 虽然形式上也可测量出一个复数 ϵ ; 但由此得到的复 $C = \epsilon \epsilon_0 C_0$ 的意义值得怀疑。作者为此做的大量实验和理论研究证明, 由这样的 C 值用传统公认的 RLC 无源电路方程将得到错误的结果。详细讨论将在另文发表。

近代材料的研究使技术应用中出现了许多新的电介质。比之传统技术应用的电介质, 其中的慢极化效应往往更为显著。这时, 应该采用时域方法去研究^[4]; 而采用习惯的频域方法时必须十分小心。

附录: 本文报导了有些电介质的复介电常数不服从 K-K 关系。实验结果是可靠的, 但理论意义存在争议。希望引起理论物理学家的注意。

参考文献:

[1] KUBO R, TODA M, HASHITSUME N. Nonequilibrium sta-

tistical mechanics[M] . Berlin: Springer-Verlage, 1985.

[2] ABRAGAM A. The principles of nuclear magnetism[M] . Oxford: Clarendon Press, 1961.

[3] 刘俊刁, 王勇, 曹万强, 等. 聚合物极化的非马尔可夫过程[J] . 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(4): 43—48.

[4] 李景德, 曹万强, 李向前, 等. 时域介电谱方法及其应用[J] . 物理学报, 1996, 45: 1225—1231.

[5] ANDERSON J C. Dielectrics[M] . London: Chapman and Hall, 1964.

[6] COLE K S, COLE R H. Dispersion and absorption in dielectrics[J] . J Chem Phys, 1941, 9: 341—351.

[7] 雷德铭, 方传代, 李智强. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 陶瓷的频域介电谱[J] . 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(6): 106—108.

[8] KOHLER W, ROBELLO D R, WILLAND C S, et al. Dielectric relaxation study of some novel polymers for nonlinear optics[J] . Macromolecules, 1991, 24: 4589—4599.

Slow Polarization Effect and Causality

SHEN Han¹, WANG Wei lin², XI Xiao ling², LI Ming², LI Jing de¹

(1. Department of Physics, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Physics, Yichun Institute of Jiangxi, Yichun 336000, China)

Abstract: Complex dielectric constants of BST ceramics in a wide frequency range from 10^{-4} to 10^5 Hz have been measured. And a new empirical formula, which does not consist with K K relation, is induced. Experimental results indicate that the existence of slow polarization effect does not make Markovian Causality valid any longer, therefore more extensively used non-Markovian causality ought to be introduced.

Key words: causality; slow effect; time domain dielectric spectroscopy; BST