

电介质与 标度数学理论

李景德 著



科学出版社

电介质与标度数学理论

李景德 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书讨论了我国学者近三十年对电介质的实验和理论研究中逐步形成标度的要领和使用标度的数学方法。标度方法成为研究历史记忆效应、疲劳和老化的有力手段。书中比较了新世纪在国外才引起广泛关注的时间标度微积分,结合有关的主要结果和公式,说明了标度不仅涉及连续和断续统一分析,还涉及数学的其他分支的发展和应用。同时讨论了用标度数学改写统计力学基本原理的意义,以及标度数学和量子力学、宇宙学的关系。介绍了时间标度的相关实验方法。

全书共分为八章,主要阐述了介电极化的连续与断续数学分析、时间标度上的铁电动力学、统一分析中的 δ 微积分、统一分析中的统计热力学、统一分析的力学方法学、统一分析和量子化、电介质的时间标度实验研究以及域和标度的意义等内容。

本书适用于材料专业、物理学和数学专业本科以上的读者使用。

图书在版编目(CIP)数据

电介质与标度数学理论/李景德著. —北京:科学出版社,2015.2

ISBN 978-7-03-043271-1

I. ①电… II. ①李… III. ①电介质-研究 ②标度性-研究 IV. ①O48
②O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 025498 号

责任编辑:罗 吉 昌 盛 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 2 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2015 年 2 月第一次印刷 印张:18 1/4

字数:355 000

定价:69.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

作者的《电介质理论》在 2003 年已由科学出版社出版,现在这本书可以作为该书的下册或续集,两本书总结了我国学者近三十年来在凝聚态物理方面以电介质为例研究的部分成果。

前一本书从历史角度分析了各方面的凝聚态理论用于电介质时遇到的不可克服的困难,发现这是来自凝聚态物质所具有的多级结构,而传统的许多物理公式只适用于其中理想的一级结构。例如,样品的外形尺寸就是高级结构。因此,凭数学技巧建立了自由边界有限尺寸晶体的原子振动理论,以取代传统的晶格动力学,新理论说明了晶体中热运动的基元不是所谓的声子而是简谐子。简谐子软模给出的铁电相变是具有畴结构的多畴晶体,畴就是二级结构,一级结构提供的效应称为快效应,二级和更高级结构提供的为慢效应,慢效应不遵从许多熟知的物理学原理。为研究慢效应,凭特殊的程序设计系列的新实验方法,提供了研究各级结构运动的有力手段。实验证明了新理论预言的介电弛豫响应时间和样品尺寸关系的公式,参考历史上相近的方法,书中称这些方法为“时域”方法。

2003 年 8 月 13 日《参考消息》转载了英国《新科学家》周刊作者 Spedding 的一篇关于时间标度微积分的文章。作者才知道国外数学家的工作,为了与严格的数学定义一致,《电介质理论》中除有关历史的介绍外,“时域”二字应改为时间标度,现在这本书进一步从电介质和物理学角度讨论标度和时间标度问题。

1988 年, Hilger 的数学博士论文提出了将连续分析和断续分析统一起来的理论,但是没有引起注意。1997 年 Bohner 发现了 Hilger 的工作,做了发展和推广。在传染病流行和预测、人类生活习惯的养成、股票市场的估算、发动机油耗量的计算等方面的成功应用,时间标度微积分才引起国内外广泛注意。但历史证明,数学只有和物理学结合起来,两者才有生命力。

Hilger 和 Bohner 从纯数学定义:“实数集的非空闭子集”称为时间标度。但这个定义没有涉及时间的意思,从物理学标准应只称之为标度。标度用来描述不同的物理量,才出现时间标度、空间标度和其他各种标度,而且标度的意义在数学上不必要只限于微积分(分析数学),也应允许用于代数、抽象代数、几何和拓扑学等数学的其他分支而成为标度数学。

物理学中实验能确认的数、变数、函数,在历史上都不自觉地定义在实数域上,而其中许多情况下只能定义在标度上,标度不一定能构成“域”。数学上域的许多性质并非物理学所要求。因此,传统数学方法给出的物理公式中必然出现一些由

域的性质附加的而物理学中不存在的内容. 同时, 还必然失去数学上域的性质不允许而物理上本该存在的结果. 《电介质理论》关于传统晶格动力学的讨论中提及许多失去了的振动模和附加了许多伪振动模, 就是例子. 作者虽未意识到数学上定义新名词的必要, 但实际上已经用了标度数学方法, 才能写出近邻三体 and 四体相互作用公式. 这是应用定义于域的函数的传统晶格动力学所不可能做到的.

经典物理学和微积分是同时协力建立起来的, 其结果造成了产业革命, 量子力学和抽象数学也是协同发展而成的, 其结果产生了今天的科学技术硕果. 本书的写作希望有助于物理学和数学形成第三次协同发展, 书中的第 1 章和第 2 章继续讨论《电介质理论》提出的慢极化效应. 侧重从实验角度提出标度和时间标度的数学概念, 给出标度微积分在实验物理学中应用的常见例子, 在标度而不是在实数域上定义的各种函数成为研究历史记忆效应和铁电反转疲劳的唯一方法.

在标度微积分中, Hilger 和 Bohner 侧重讨论右微商(Δ 导数), 但在时间标度微积分中, 物理学的因果律只允许使用左微商(δ 导数). 因此, 第 3 章用严格的数学方法推导出了常用的 δ 微积分公式, 在实数域定义的函数右微商和左微商必须相等才能认为存在微商. 但定义在标度上的左右微商一般地并不相等. 对于时间标度, 时间反演时左右微商互换. 故动力学方程对时间反演不变的结果是应用实数域描述物理定律时“域”的数学性质外加给物理学的. 若使用时间标度微积分, 这种不变性就不一定存在了. 故数学的发展将严重影响物理学, 现代物理学经常将时间反演不变当作物理定律来应用, 本章对此作了否定的论断.

标度微积分也可以称为统一分析, 因这时允许函数的自变量可以连续地或断续地变化, 第 4 章讨论了自变量的两种变化方式对统计热力学的影响. 统计热力学中的自变量往往不是时间而是坐标和动量, 从而出现空间标度和动量标度, 以简谐振子的统计问题为例, 证明了各态经历假说是严格正确的. 而且还可计算出各态经历一次所花的时间, 这个悬案的解决, 是标度数学对基础物理的重要贡献.

第 5 章以时间标度为例, 进一步讨论了一阶和二阶标度微分方程. 从解标度微分方程定义了广义指数和广义三角函数, 给出一些具体的例子的图像, 预期在物理学家熟悉了这些广义函数之后将会出现很多应用. 只在标度偶尔成为稠密数集时这些广义函数才过渡为普通的指数函数和三角函数, 因此, 标度数学发展并提供了许多可资应用的函数. 虚数是不可测量的, 本章还介绍了用广义虚数说明等式

$$+i\infty = -i\infty$$

的意义. 正因为虚数不能测量, 所以这个等式并不违背各种实验测量结果. 在这一章还介绍了广义双曲线函数、广义拉普拉斯变换和广义卷积.

第 6 章讨论的范围大为放宽了, 其中许多结果只能作为有待证实的有趣推论. 普朗克常量 h 是由宏观实验首先发现的, 频率为 ν 的光子能量为 $h\nu$. 本章由宏

观实验推出时间有一个最小间隔 T_p ，而空间距离有一个最小间隔 $\lambda_p = cT_p$ ， c 为真空中的光速，历史上称 T_p 为普朗克时间， λ_p 为普朗克长度。若时空以 T_p 和 λ_p 为单位，则许多函数严格地只能定义在离散的整数标度上。这一章还讨论了电磁波频率的高限 $1/T_p$ 和低限，即使频率 ν 的光子数为零，电磁波还有零光子能 ($h\nu/2$)，所有可能频率的零光子能总和将提供反引力质量。

第 7 章系统介绍了作者的团队近三十年来用于由时间标度定义的种种物理效应的测量方法，和专门为此而研制的特殊仪器设备，这些方法可以检出在工频以下经典物理中频域概念出现的越来越严重的原则性错误，说明对于凝聚态材料的物性参数来说，“零”频率本身就是一个不存在的奇异点。

最后的第 8 章说明不在实数域上而在标度上研究物理学的广泛意义。指出数学家只注意“数”在描述“量”方面的意义。举出例子说明“数”在描述“序”方面也有深刻意义，但具体的问题尚待研究。序只能定义在标度上，不能定义在域上。

感谢《电介质理论》一书的合作者陈敏和沈韩给予的帮助和支持，他们对全书所作的校订保证了本书的顺利出版。

目 录

前言

第 1 章 介电极化的连续与断续数学分析	1
1.1 引言	1
1.2 动力学方程	2
1.3 连续和重复测量	4
1.4 连续数学分析的局限性	6
1.5 时间标度	8
1.6 Δ 微商	10
1.7 δ 微商	11
1.8 固体的快效应	13
1.9 电介质的平衡态和动力学描述方法*	16
1.10 δ 微积分的实验数字计算	18
1.11 纯铁电微分回线	22
1.12 初条件和原始态的区别	24
1.13 极化疲劳中的时间标度	28
1.14 隐性和显性老化	30
1.15 铁电铁磁性	33
第 2 章 时间标度上的铁电动力学	35
2.1 长周期动力学方程	35
2.2 屏蔽电荷的微观态	37
2.3 零外场铁电动力学	39
2.4 铁电原始态	41
2.5 理论电滞螺线	43
2.6 屏蔽电荷的浅陷阱俘获	46
2.7 δ 微积分的物理意义	48
2.8 δ 微商和稳定值	50
2.9 铁电性提供的顺电极化	52
2.10 线型函数	53
2.11 铁磁动力学理论	55
2.12 时间标度的具体意义	57

第 3 章 统一分析中的 δ 微积分	60
3.1 时间标度上的基本运算	60
3.2 具体运算	61
3.3 简单函数的 δ 微商	64
3.4 闭区间的端点	66
3.5 时间标度变换	69
3.6 函数的连续性	69
3.7 δ 微商定理的证明	71
3.8 组合函数 δ 微商的定理	73
3.9 δ 微商的常用公式	75
3.10 因果律和时间的反演	79
3.11 δ 微积分的预备概念	82
3.12 中值定理	84
3.13 准逆导数的存在定理	87
3.14 δ 积分公式	89
3.15 连续和断续统一分析的数学	92
3.16 生命科学中的动力学方程	94
3.17 时间标度方法的评论	95
3.18 时间的平移和反演	99
3.19 统一分析中的标度	101
3.20 量子力学中的标度变换	103
3.21 温度标度	105
第 4 章 统一分析中的统计热力学	107
4.1 数学物理和标度	107
4.2 平衡态热力学中的统一分析	109
4.3 连续分析中的唯象近似	111
4.4 统一分析中的唯象近似	113
4.5 连续分析的统计力学	115
4.6 空间标度和动量标度	118
4.7 统一分析描述的晶体中热运动图像	120
4.8 简谐子的统计力学	122
4.9 各态经历问题	124
4.10 简谐子的动量	126
4.11 理想晶体的相宇和系综	127
4.12 相空间的标度	129

4.13	连续分析的非平衡统计力学	130
4.14	随机过程	132
4.15	相空间的成型和代表球聚集	134
4.16	统计规律的独立性和必要性	136
4.17	统计热力学的小结和展望	138
4.18	标度的意义	140
4.19	标度分析中的物理学	142
第5章	统一分析的动力学方程	144
5.1	一阶动力学方程	144
5.2	广义复数的运算规则	146
5.3	柱面变换	149
5.4	纯数标度	153
5.5	广义指数函数	155
5.6	广义指数函数的意义	157
5.7	一阶非齐次线性方程	162
5.8	朗斯基行列式	165
5.9	广义双曲线函数	167
5.10	广义三角函数	170
5.11	二阶方程的降阶法	172
5.12	因式分解法	174
5.13	一般二阶方程	175
5.14	广义拉普拉斯变换	178
5.15	多项式	180
5.16	拉普拉斯变换的应用	182
5.17	广义卷积	184
5.18	紧致和离散的时间标度	186
5.19	广义函数的时间反演	189
5.20	双时标度	191
第6章	统一分析和量子化	194
6.1	时间的量子化	194
6.2	断续分析和经典力学的矛盾	196
6.3	量子化时间变量的分离	198
6.4	动力学方程中的时间变量	200
6.5	二次量子化和表象	202
6.6	简谐子的统计力学	205

6.7	一维双原子链的简谐子	208
6.8	中频支简谐子	211
6.9	真空中电磁场的振动	214
6.10	电磁波谱的频率高限	216
6.11	经典的动力学方程	218
6.12	经典物理和科学决定论	220
6.13	单个光子的电场	221
6.14	虚时间轴	223
6.15	零光子能量和质量	226
6.16	统一分析应用的评论	229
第7章	电介质的时间标度实验研究	232
7.1	宏观物理的非经典发展	232
7.2	时间标度谱仪	235
7.3	频域介电谱方法的评论	237
7.4	时间标度测量原则	240
7.5	补偿式微电流的测量	243
7.6	时间标度谱分析	246
7.7	微分回线的变形	250
7.8	时间标度介电谱图算解谱法	254
7.9	微分介电谱解谱方法	259
第8章	域和标度的意义	264
8.1	频域和时域	264
8.2	实验中的时间标度	267
8.3	有机物分子的空间标度	269
8.4	晶体的空间标度	271
8.5	自然标度	274
8.6	数序和数量	276
参考文献		279

第 1 章 介电极化的连续与断续数学分析

1.1 引言

《电介质理论》一书归纳了大量实验结果,指出凝聚态电介质中普遍存在历史记忆效应. 这是物理学发展中碰到的新问题. 当涉及这个问题时,熟知的各种实验方法思想、理论概念原理乃至数学描述逻辑,都显得无能为力^[1]. 现在面临的是根据所提出的新实验方法,讨论适用于研究历史记忆效应的数学原理. 只有找到了数学手段,才能探讨有关的物理规律.

电介质的基本概念是认为电位移 D 和外力电场 E 之间有关系

$$D = \epsilon \epsilon_0 E \quad (1-1)$$

相对介电常量 $\epsilon \neq 1$ 的物质称为电介质,只有真空才有 $\epsilon = 1$. 具体测量中可将电介质填充于两平行电极之间. 设电极直径为 ϕ , 其间距为 l_0 , 在两电极上加外电压 U , 可观察到电极有电荷 Q 流出, 而

$$Q = \epsilon C_0 U, \quad C_0 = \pi \phi^2 \epsilon_0 / 4l \quad (1-2)$$

Q 和 U 是直接测量的量. 注意式(1-2)和式(1-1)并不等价. 因为由式(1-2)过渡到式(1-1)必须附加一些假设条件. 例如, 设电介质的结构必须是宏观均匀的, 而这对于凝聚态电介质一般都不成立的. 因此, 我们将从更基本的式(1-2)出发. 实验研究的是一个电容器, $Q = \epsilon C_0$. 电偶极矩端面的电荷称为极化电荷. 观测到的 Q 称为屏蔽电荷, 屏蔽电荷存在于电极还是存在于电介质表面这是传统讨论的老问题. 但是, 若电极与介质表面具有欧姆接触, 则 Q 存在于电极或介质表面是等价的. 因此, 可以认为 Q 存在于介质表面, 这可使问题大为简化. 因为屏蔽电荷和极化电荷总是反号相等, 故无论 U 为任何值, 电介质的总电偶极矩均为零. 这时引入极化强度 P 和电位移 D 的概念都成为不必要.

热力学理论要求式(1-1)和式(1-2)描述的是平衡态规律. 但是, 热力学本身不能说明什么时间 t 的体系才能建立平衡态. 对于凝聚态电介质, 实验证明即使令电容器两电极短路使 $U = 0$, 仍可在很长时间内观察到 $I = dQ/dt \neq 0$, 这种现象称为慢效应. 在介电、压电和热释电现象中都可以观察到慢效应, 慢效应广泛存在于各种液态、固态、单晶、陶瓷、无机和有机电介质^[1]. 慢效应电流 $I(t)$ 的变化规律和样品数秒、数分钟、数小时、数天乃至更长时间以前经历过的外加作用有关. 严格地说, 慢效应和体系的全部热力学史有关, 而且还和样品的形状尺寸有关. 慢效应把样品的历史记忆下来了, 这是历史记忆效应的一种表现. 慢效应不遵从熟知

的各种物理规律. 为区别起见, 符合一般物理规律的效应称为快效应^[1].

为解释这些效应, 需将宏观物质结构分级描述. 结构粒子的理想规则排列为一级结构, 一级结构的拓扑形变为二级结构, 多个二级结构的聚集方式为三级结构, 类似地, 可定义更高级结构. 定义可适用于无机物、有机物和生命物质. 高于一级的结构称为高级结构. 一级结构的运动提供快效应, 高级结构的运动提供慢效应. 高级结构有无限多种平衡态和亚稳态, 这是历史记忆效应的基础^[1].

铁电体的畴花样是二级结构. 样品的不同电畴中电位移矢量可以不同, 使体系不是宏观均匀的. 故式(1-1)失去意义而只能从式(1-2)出发研究凝聚态电介质. 样品的形状和尺寸无非是高级结构的一种表征, 故实验观察到的慢效应与之有关^[1,2,3]. 电介质物理的基本问题成为在已知 $U(t)$ 作用下研究的变化规律 $Q(t)$. 这时式(1-2)不再正确. 只有在 $U(t) = U_s$ 为恒定值时式(1-2)才可正确地改为

$$Q_s = C_s U_s, \quad C_s = \epsilon_s C_0 \quad (1-3)$$

C_s 为静态电容, ϵ_s 为静态介电常量, Q_s 为平衡态电荷. 研究快效应的时间尺度范围小于 10^{-4} s, 这时慢效应可忽略. 研究慢效应的时间尺度范围为 $10^{-4} \sim 10^5$ s, 这时快和慢极化效应都要分开考虑.

材料或器件的老化和疲劳在技术应用中已被熟知. 这是另外两种历史记忆效应: 老化记忆了体系自然放置的历史, 疲劳记忆了体系经受外加作用的历史. 直到近年, 才出现对部分特殊电介质的疲劳效应的初步定量研究^[4]. 研究老化和疲劳的时间的尺度范围大于 10^5 s. 这时, 式(1-3)中的 ϵ_s 也将与时间 t 有关. 可见历史记忆效应是十分复杂的问题.

近年出现的形状记忆合金为历史记忆效应提供了重要的技术应用^[5]. 但一般作者仍只局限于参照电介质的平衡态热力学方法从理论上研究形状记忆. 因此, 虽可找到一些定性结果, 但定量上不能和实验一致^[6]. 形状记忆合金通过马氏体的高级结构提供历史记忆效应.

生命物质的自组装能力需凭 DNA 的历史记忆效应, 属数字式, 而慢极化、老化和疲劳的历史记忆效应属模拟式.

可见历史记忆效应是广泛存在的重要问题, 其复杂性要求有合适的新的数学描述方法出现.

1.2 动力学方程

在非相对论问题中, 时间变量 t 和其他物理变量相比具有特殊意义. 不管测量者的希望如何, t 总由小至大地不断变化下去, 故可称为主动有变量. 物理学是由力学开始发展起来的, 力学的基本问题是在给定外力 $x(t)$ 的条件下研究物体的位移 $y(t)$. 力学原理可归结为 $y(t)$ 决定的方程

$$f(t, y, dy/dt, d^2y/dt^2, \dots, d^ry/dt^r) = 0 \quad (1-4)$$

其中, r 为正整数. 式(1-4)称为动力学方程. 经典力学的公理认为, 只要 $t=0$ 的初条件已知, 则 $t \geq 0$ 的 $y(t)$ 可唯一地完全由式(1-4)决定; 而不需知道 $t < 0$ 的历史情况. 电磁学和统计热力学是参照力学的方法建立起来的, 力和位移被推广为广义力和广义位移. 因此, 现有物理学原理作为公理决定了 $t < 0$ 的历史条件不会改变 $t \geq 0$ 的动力学规律. 或者说, 作为公理假设了 $t=0$ 的初条件足以包括了 $t \leq 0$ 的全部历史. 故这种理论不能用来描述初条件相同而历史条件不同的历史记忆效应.

在宏观均匀的固态电介质中^[7], 电场 E 、温度 T 、应力 X 等被视为广义力, 可称为作用; 而电位移 D 、熵 σ 、应变 S 等被视为广义位移, 可称之为响应. 这时式(1-1)~式(1-3)均成立, 而式(1-1)和式(1-2)是等价的, 因此, 也可以用 Q 代替 D 为广义位移, 用 U 代替 E 为广义力. 历史条件定量地描述为 $t < 0$ 时的 $U(t)$ 、 $Q(t)$ 、 $X(t)$ 、 $S(t)$ 、 $T(t)$ 和 $\sigma(t)$. 初条件指 $(U, Q; X, S; T, \sigma)$ 及其对 t 的微商在 $t=0$ 时的取值. 历史条件可称为 $t < 0$ 时的热力学路径. 有无穷多种路径可以到达 $t=0$ 时给定的 $(U, Q; \dots, \sigma)$ 值. 在数学上, 作用为自变量, 响应为作用的函数.

具有高级结构的体系一般不是宏观均匀的. 但若高级结构是完全随机的, 则可近似认为体系是宏观均匀的. 高级结构完全随机分布的态称为原始态. 实验证明, 凝聚态电介质从原始态出发, 热力学路径相同的测量结果是可以重现的^[8,9]. 体系 $t=0$ 的初态不一定是原始态. 因此, 在前述动力学公理中, 更严格地应该用原始态代替初态. 这样, $t=0$ 的时间原点就必须取在原始态而不能随意将时间原点平移; 也不能将 t 作反演变换. 这时 $t > t_0 > 0$ 的动力学结果就能描述 $0 \leq t \leq t_0$ 的历史. 注意初条件不一定是原始态, 可以视 $t=t_0$ 的态为初条件, 由 $t=0$ 出发有许多不同的热力学路径可以达到 $t=t_0$ 时相同的初条件, 在动力学理论中, 只能用 $t=t_0$ 时的有限个参数值来描述初条件.

时间的平移和反演对称是统计物理中的常用基本假设. 原始态概念的引入使这种假设不再成立, 从而许多有关的理论结果也就不再完全正确. 下面举出一动力学问题的例子.

在一个充满介质的电容器上加外电压 $U(t)$,

$$U(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ U_2, & t > 0 \end{cases} \quad (1-5)$$

测出流过电路的电荷 $Q(t)$, 它可写为($t \geq 0$ 时)

$$Q(t) = Q_s [1 - F_r(t)], \quad Q_s = \epsilon_s C_0 U_s$$

$$F_r(0) = 1, \quad F_r = 0(\infty) \quad (1-6)$$

若外加电压改为

$$U(t) = \begin{cases} U_s, & t \leq 0 \\ 0, & t > 0 \end{cases} \quad (1-7)$$

则 $t \geq 0$ 时流过电路的电荷可写为(设电路电阻为零)

$$Q(t) = Q_s [1 - F_f(t)], \quad Q_s = \epsilon_s C_0 U_s \\ F_f(0) = 1, \quad F_f(\infty) = 0 \quad (1-8)$$

以时间的平移和反演对称公理的统计理论证明^[1],

$$F_r(t) = F_f(t) = F(t) \quad (1-9)$$

并且 $F(t)$ 在区间 $0 \leq t \leq \infty$ 是单调下降的函数. 从而, 可以严格证明通过傅里叶变换给出复介电常量

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_h + (\epsilon_s - \epsilon_h) \int_0^\infty \left[-\frac{\partial}{\partial t} F(t) \right] e^{-i\omega t} dt \quad (1-10)$$

ω 为用来测量复 $\epsilon(\omega)$ 的交流电压的角频率, $F(t)$ 称为衰减函数, ϵ_h 称为高频(红外或光频)介电常量.

从而, 近百余年来都把介电极化动力学问题等价于复介电谱 $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 的研究. 直接的介电极化动力学长期被忽视了. 事实上, 在 $t > 10^{-4}$ s (不高于声频段) 范围, 至今还未找到一个固体或液体电介质样品具有 $F_r(t) = F_f(t)$ 的性质^[10]. 一般说来, 式(1-9)的理论结果是错误的.

高级结构的存在使体系可以不均匀, 故要用式(1-2)代替式(1-1). 高级结构的运动较慢, 故 $t < 10^{-4}$ s 时一级结构运动提供的快效应占主要地位, 式(1-9)和式(1-10)等熟知物理学原理得以成立. $t > 10^{-4}$ s 时, 高级结构运动提供的慢效应越来越成为主要的. 这时式(1-1)和式(1-2)都可以成为不正确, 而要用式(1-3)代之. 在研究慢极化效应时, 式(1-3)的 ϵ_s 被视为和时间 t 无关的常数. 但当 $t > 10^{-4}$ s 时, ϵ_s 可以随时间 t 变化而出现疲劳或老化. 高级结构的存在和运动使得要在广阔时间尺度范围研究极化的动力学, 成为十分困难的问题.

1.3 连续和重复测量

物理学是严格定量的科学, 物理规律必须在实验中能够重现, 故要考虑重复测量. 此外, 为得到 Q 随 U 变化的规律, 需使 $U(t)$ 在连续变化中作测量, Q 和 U 的关系一般还可以是非线性的. 式(1-5)和式(1-7)中的 $U(t)$ 在 $t > 0$ 时是不变的. 下面将考虑在 $t > 0$ 时 U 随 t 线性地变化的最简单情况. 若 $U(t)$ 不是线性的, 则问题更为复杂.

设样品直径为 Φ , 厚为 l , 底面有金属电极, 上电极直径 $\phi < \Phi$, 这样可减少表面

漏电的影响. 考虑到高级结构的存在, 样品的底表面和上表面的性质可能并不相同. 在样品组成的电容 C 上加外电压 $U(t)$ 如图 1.1(a) 所示. 三角波电压示于图 1.1(b), 峰值为 $\pm U_p$, 周期为 τ , 设只作 $m/2$ 个周期的测量, m 为偶数. 将 $U(t)$ 分解为 $U_+(t)$ 和 $U_-(t)$, 如图 1.1(c) 和 (d) 所示. $U_+(t)$ 和 $U_-(t)$ 在各自出现的区间都是线性的. 用 $U_+(t)$ 测量底表面释放正电荷的规律; 用 $U_-(t)$ 测量上表面释放正电荷的规律. 两种测量结果可能不同, 必须分开讨论. 底面释放的电荷记为 Q_+ , 上面释放的电荷记为 Q_- . 电流底面和上面释放的电荷流动方向相反.

$$I = \frac{dQ}{dt}, \quad I_{\pm} = \frac{dQ_{\pm}}{dt} \quad (1-11)$$

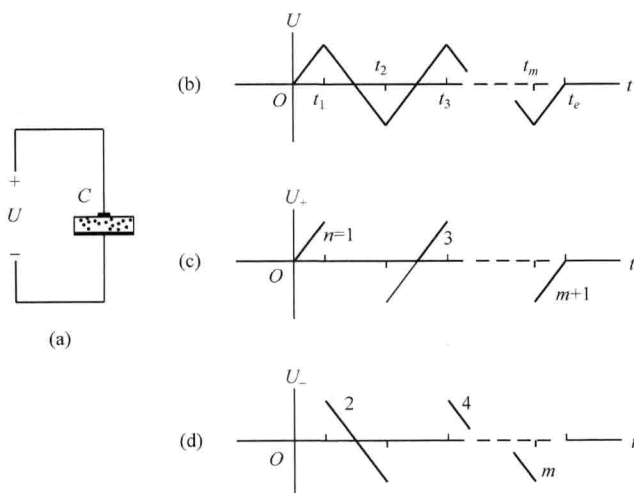


图 1.1 三角波电压

可用双通道同步采样方法测出 Q_+ 和 U_+ 或 Q_- 和 U_- , 得到实验函数关系 $Q_+(U_+)$ 或 $Q_-(U_-)$. 记 $t_0=0$, 在区间 $t_{n-1} \leq t \leq t_n$ 的结果称为第 n 支. $Q_+(U_+)$ 只定义于区间

$$t_0 \leq t \leq t_1, \quad t_2 \leq t \leq t_3, \quad \dots, \quad t_m \leq t \leq t_e \quad (1-12)$$

记此区间的 t 的集合为 m_+ . $Q_-(U_-)$ 只定义于区间

$$t_1 \leq t \leq t_2, \quad t_3 \leq t \leq t_4, \quad \dots, \quad t_{m-1} \leq t \leq t_m \quad (1-13)$$

记此区间的 t 的集合为 m_- . 记集合

$$m = \{t \mid t_0 \leq t \leq t_e\} = m_+ \cup m_- \quad (1-14)$$

交集

$$m_+ \cap m_- = \{t \mid t = t_1, t_2, \dots, t_m\} \quad (1-15)$$

测量实际上只在集合 m 上作出. 图 1.1(b) 在 $t < 0$ 和 $t > t_e$ 的 $U=0$ 上的粗黑线只表示此时样品短路放置. 实际上此时并不存在外电压 $U(t)$, 也不能说明此时外电

路有无电流.

其他各种传统理论中考虑的极化我们都称为快效应. 当只有快极化而认为慢极化效应可以忽略时(如气体), 第 n 和 $(n+2)$ 支 ($n>1$) 的测量结果重合, 并且在 $t<0$ 和 $t>t_e$ 时 $I=0$. 但当存在慢效应时, 这个结论不再正确. 集合 m 上的测量结果一般地还和 $t<0$ 时样品所经历的历史有关, 尽管 $t=0$ 时可以有相同的初条件 $I=0$ 和 $Q=0$. 只有 $t=0$ 时的初条件为原始态, m 上的测量才可重现. 但慢效应使得小 n 时的第 n 和 $(n+2)$ 支结果不能重合, 只有在 $n\geq 10$ 时这两支结果才逐渐趋向重合^[11].

因此, 作为动力学问题, 不存在式(1-2)的 $Q(U)$ 确定关系. 在研究慢效应时要将函数关系写为 $U(t)$ 或 $Q(U, t)$, 而 $U=U(t)$ 为已知. 在图 1.1 形式的电压 $U(t)$ 作用下, 为得到完整的可以重现的 $Q(t)$, $t=0$ 的初态必须为原始态, 而且应取 $m\geq 10$, 这时, 表征体系性质的是集合 m_+ 上的 $Q_+(t)$ 和 m_- 上的 $Q_-(t)$. 电介质的极化动力学性质不能只用少数几个物性参数来描述. 在图 1.1 中,

$$m=1, 2, \dots, (m+1)$$

m 为偶数. 只研究慢极化效应时, 可取 $10<m<100$. 这时, 用 $Q_+(U_+)$ 和 $Q_-(U_-)$ 描述的第 n 和第 $(n+2)$ 支测量结果随 n 增大至接近 m 而变得可足够近似地认为不变. 但较小的 n 和 $(n+2)$ 支并不相同.

m 是人为设定的, 也可取为 10^{10} 或更大. 这时若设偶数 $m_0\ll m$, 则第 $n(>10)$ 和 $(n+m_0)$ 支的差别随 m_0 增大而渐显著. 例如, 对于铁电体, 当 $m_0>10^3$ 时出现显著的极化疲劳现象.

若取不太大的 m 作完图 1.1 的测量后设法恢复 $t=0$ 时的原始态, 将样品自然放置若干月或若干年, 再作图 1.1 的测量时可观察到老化引起 $Q_{\pm}(U_{\pm})$ 的改变. 故图 1.1 的方法可用于研究电介质的慢极化、疲劳和老化等效应. 如何在集合 $m_{\pm}$ 上描述函数 $Q_{\pm}(U_{\pm})$, 是数学方法上先要解决的问题, 在作纯数学的考虑前, 还要对被研究的电介质作一些说明.

在图 1.1 中由底面流出的正电荷 Q_+ 将由外电路流至上电极, 成为上表面的屏蔽电荷. 由上面流出的正电荷 Q_- 将成为底面的屏蔽电荷. 非极性电介质的表面在原始态中没有屏蔽电荷, 这里指的是极化的原始态. 铁电体的原始态中, 相对的上、下表面有相等的正屏蔽电荷 $\pi\phi^2 P_s/4$, P_s 为自发极化强度. 此外, 还要求原始态铁电体的电畴有随机分布, 驻极体不是热平衡态, 其两表面的屏蔽电荷反号相等. 将屏蔽电荷看成驻极体组成的一部分时, 它就成为总电偶极矩为零的亚稳态. 驻极体的原始态只存在于驻极前的非极性态, 原始态应是平衡态.

1.4 连续数学分析的局限性

在历史上, 物理和数学常互为促进地一起发展. Newton(牛顿)和 Leibniz(莱

布尼茨)同时发现了微积分,其运算技巧约在1665年已初步完整,使得物理学第一部经典专著,牛顿的《自然哲学的数学原理》得以在1686年出现.其主要内容为利用微积分从行星运动三定律证明引力定律.并反过来从引力定律证明行星运动三定律.这是典型的动力学问题,时间 t 被认为在 $-\infty \leq t \leq +\infty$ 可以连续变化.但当时的微积分只凭直观方法建立,有的定理证明在数学逻辑上甚至是错误的.有关数学问题存在了二百多年而得不到解决,直至技术应用上积累的疑问越来越多非解决不可, Cauchy(1789~1857)和 Weierstrass(1815~1897)等才找到 $\epsilon\delta$ 语言将微积分重新建立在严密的连续数学分析基础上,连续分析、群论和非欧几何成为19世纪的数学三大发现,为20世纪物理和技术上的重大成就作了充分准备.

设 x 为有序变量,函数 $y(x)$ 在 $x=c$ 点及左($x \leq c$)右($x \geq c$)近旁都有意义.对于任意给出的 $\epsilon > 0$ 若总有一个 $\delta > 0$ 使在 $|x - c| < \delta$ 时 $|y(x) - y(c)| < \epsilon$,则称 $y(x)$ 在 c 点连续.定义在 c 点及左近旁的 $y(x)$ 若对任意给出的 $\epsilon > 0$ 总有 $\delta > 0$ 使 $c - x < \delta$ 时 $|y(x) - y(c)| < \epsilon$,则称 $y(x)$ 在 c 点左连续.定义在 c 及右近旁的 $y(x)$ 若对任意给出的 $\delta > 0$ 使 $x - c < \delta$ 时 $|y(x) - y(c)| < \epsilon$,则称 $y(x)$ 在 c 点右连续. $y(x)$ 在 $x=c$ 点连续意味着在 c 点既右连续又左连续,上面的定义假设了自变量 x 属于实数集.

应用上面的 $\epsilon\delta$ 语言,若 $y(x)$ 在 $x=c$ 点连续,并且极限

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y(c + \Delta x) - y(c)}{\Delta x} \quad (1-16)$$

唯一地存在,记为 $y'(c)$,则称 $y'(c)$ 为 $y(x)$ 在 $x=c$ 点的微商.注意式(1-16)中的 Δx 可以是正的,也可以是负的.若 $y(x)$ 在 $x=c$ 点左连续,则可限制 Δx 为负,用式(1-16)定义 c 点的左微商.若 $y(x)$ 在 $x=c$ 点右连续,则可限制 Δx 为正,用式(1-16)定义 c 点的右微商. $y(x)$ 在 c 点存在微商 $y'(c)$ 意味着 c 点的左右微商均等于 $y'(c)$.图1.1(b)的函数 $U(t)$ 在 $t=t_n (n=1, 2, \dots, m)$ 上既有左微商又有右微商,但左右微商均不相等,故这些点上没有微商.若 $U(t)$ 定义在式(1-14)的集合 m 上,则 $t=t_0=0$ 只有右微商而无左微商,而 $t=t_e$ 点只有左微商而无右微商.故 $t=t_0$ 和 $t=t_e$ 点都不存在微商.

将 $U(t)$ 和 $Q(t)$ 定在集合 m 上表明 $t < t_0$ 是没有意义的,因为此时样品 C 甚至可能还没有制造出来,脱离物质的时间失去意义.在 m 上定义的 t 还表明 $t > t_e$ 也是没有意义的,因为此时样品 C 甚至可能被损坏而不存在.在式(1-12)的集合 m_+ 上定义的 t 还表明在

$$t_1 \leq t \leq t_2, \quad t_3 \leq t \leq t_4, \quad \dots, \quad t_{m-1} \leq t \leq t_m$$

时 t 没有意义.在 m_- 上定义的 t 出现类似情况.

在式(1-12)的集合 m_+ 上定义的 t ,在开区间

$$(t_0, t_1), (t_2, t_3), \dots, (t_m, t_e)$$