

电介质的结构级别和性质^{*}

陈 敏 曹万强 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 用组合系综说明了慢效应中的剩余极化. 从时域介电谱的慢分量可计算出驻极体中冷冻极化的理论曲线, 其结果和实验一致. 慢极化属于非马尔可夫过程, 其历史记忆效应使电动力学中除麦克斯韦场方程之外还要补充源方程. 证明了线性介电响应中存在复介电常数的充分和必要条件为极化过程是马尔可夫过程. 在聚合物的 β 转变中, 二级和三级结构运动的恢复力系数出现抛物线型软化.

关键词 介电谱, 组合系综, 非马尔可夫过程, 聚合物慢效应

分类号 O 482.4, O 631.23

1 电介质结构的级别

宏观物质结构分级概念源自有机化学, 将其推广于无机物, 晶体和液体等可有助于解释电介质的许多性质. 一级结构有唯一的平衡态, 但二级和三级结构可以有不同的平衡态. 宏观物质的介电行为对二级和三级结构十分灵敏.

麦克斯韦方程组本质上是场的方程. 因为二级和三级结构的运动比一级结构慢, 其影响在低频段, 这时场方程可简化为电路方程. 观察图 1a 的电路. 将含电介质的电容 C_s 分解为一级结构贡献的快电容 C_H 以及二级和三级结构贡献的慢电容 $C_L = C_s - C_H$. 参见图 1b, 只有当 $C_L = 0$ 时电路才遵从以衰减函数 $\exp(-t/RC)$ 为特征的电磁理论. C_L 的充放电规律几乎与电阻 R 无关, 其中的极化强度 P 有复杂的时间变化规律, 称为慢极化效应^[1]. 慢电荷 $Q_L = UC_L$ 的短路放电时间甚至可持续数千秒, 它决定于二级和三级结构的运动. 通常 Q_L 中还有一部分剩余电荷 Q_r 来自剩余极化 P_r (图 1d). P_r 可持久地保存下来而不衰减, 除非介质被加热至太高温. C_L 起了源的作用, 可贮存也可释放电能. 在电动力学中除场方程外, 还应该研究来自介质高级结构的源运动规律.

绝缘介质中通常含束缚空间电荷. 图 1b, c, d 用 2 种不同方向的斜线代表正负 2 种电荷的分布. 在稳定平衡态下, 正负电荷分布密度 n 处处相等 (图 1c). 图 1b, d 中 2 种电荷作了相对位移, 出现慢极化; 介质表面显露的极化电荷将吸引相邻电极上等量的反号屏蔽电荷. 图 1d 中的介质处于零电场状态, 使体系处于平衡态或亚稳态.

^{*} 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1998-06-15 陈. 敏, 男, 31 岁, 讲师

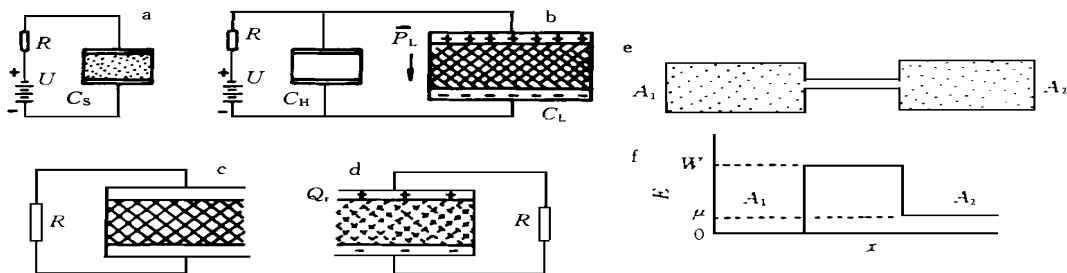


图 1 慢极化效应的理论模型

Fig. 1 The theoretical model of slow polarized effect

2 统计力学中的组合系综问题

图 1b 中的介质经外电压 U 极化后除去 U , 以 R 连接 2 电极条件下体系出现图 1c, d 2 种平衡态, Q_L 中可退极化的那部分电荷组成系综 A_1 , 余下的 Q_r 组成系综 A_2 ; 2 系综有一很细管道相通, 因为零场恒温下 2 系综都可各自描述平衡态, 故应认为电荷通过管道时要跨越高度为 W 的位垒 (图 1f). 在恒温下 U 可使 2 系综中的粒子数发生变化, 故 A_1 和 A_2 各自都是巨正则系综, 整个介质体系的组合系综为正则系综, 因为总电荷数守恒. 在外电压中 $N_L = Q_L / e$ 个极化电荷的能量 E 遵从费米统计分布, 其中能跨过位垒的提供了剩余电荷 Q_r , 且 $W - eU = kT \ln(Q_r / Q_L)$. 外场使 $N_r = Q_r / e$ 个电荷由系综 A_1 到达 A_2 后, 在零场下就不能再回到 A_1 , 因为回程要跨过位垒 ($W - \mu$). μ 是极化态的化学势, 它是温度的函数, 因为升温时 N_r 可以减小乃至使 Q_r 变为 0. 此外, μ 还和 U 有关, μ 记存了极化电压 $U = U_P$ 和极化温度 $\theta = \theta_P$ 的历史. 组合系综的理论可应用于铁电体的极化, 也可用于聚合物.

用恒温时域介电谱方法^[1]可直接测出 C_H 和 C_L , 测量完毕后令样品升温还可以测出重新释放的 Q_r ^[2]. 图 2 是聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的实验结果. 样品为标称值 $1 \mu F$ 的商品电容器, $U = 20 V$, 图中还给出了能量 kT 直线. ($W - eU$) 值约为 kT 的若干倍. 聚合物分子链带着局域束缚的空间电荷在外场作用下受热起伏能量的激活而出现的位移, 除去外场后仍不能复原, 从而产生了 Q_r . 提供慢极化电荷的分子链的其余位移在外场除去后则可回至原状. 在图 2 实验结果中, Q_r 约占 Q_L 的 2% ~ 8%.

图中 PP 或 PET 的实验点都接近于组成 2 段折曲的直线, 折曲点比各自的 β 转变温度高^[3].

3 高级结构的历史记忆效应

图 1b 中密度为 n 的束缚空间电荷在外电场作用力 eU/l 下出现小位移 a 时的恢复力为 $(-K^a)$, l 为电极间距离, K 为恢复力系数.

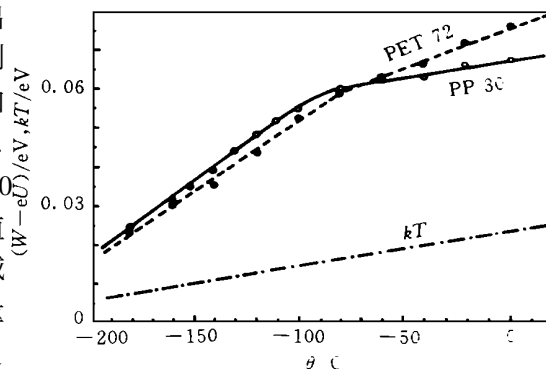


图 2 慢极化中的位垒

Fig. 2 The barrier for slow polarization $\theta / ^\circ C$

在聚合物的结构转变中恢复力系数软化, 但因不出现自发极化而有 $K > 0$. 故可将 K 在 θ_c 附近对 θ 展开取近似到二次项. 从而计算得到 $Q_L = [V + W(\theta - \theta_c)^2]^{-1}$ (1) 其中, $V = V/U \ln e^2 S, W = W/U \ln e S$ (2) S 为电极面积. 若在 $U = 20 \text{ V}$ 时选取 $\theta_c = -102^\circ\text{C}$, $V = 1.05 \times 10^6 \text{ C}^{-1}$, $W = 5.58 \times 10^6 \text{ C}^{-2} \text{ C}^{-1}$, 则 (2) 式给出的理论曲线为图 3 短划线, 在 $\theta \leq -40^\circ\text{C}$ 时和实验曲线完全重合.

θ_c 附近 Q_L 出现的峰值相应于样品 PET 的 β 转变. 在 PP 的 β 转变中也观察到二级和三级结构的抛物型软化^[2]. 在图 3 中当 $\theta > -40^\circ\text{C}$ 时 Q_L 的实验曲线显著高于理论曲线, 因为此时逐渐接近 PET 的玻璃化转变温度 67°C ^[3]. 图 3 还给出了时域介电谱中同时得到的快极化电荷 Q_H , 它在 β 转变中变化很小, 这说明 Q_H 是一级结构的贡献, PET 的 β 转变并不直接改变其一级结构.

从 Q_L 的实验曲线可计算出冷冻电荷 Q_F 的温度变化曲线, 后者也可以通过独立的实验测出^[4]. 图 3 中的黑点就是直接测出的 Q_F ($\theta_P = \theta, \theta_F = -180^\circ\text{C}$). 在温度 θ_P 将样品用电压 U 极化至平衡, 再带着 U 急冷至 $\theta \leq \theta_P$, 恒温在 θ_F 上然后除去 U 作时域介电谱测量, 得到的结果称为冷冻介电谱^[4]. 由此得到的慢电荷记为 $Q_L(\theta_P, \theta_F)$, 当 $\theta_P = \theta_F$ 时它就是前面的等温介电谱中的慢电荷. 对于 PP 和 PET 在 $\theta \leq 60^\circ\text{C}$ 而 $\theta_F = -180^\circ\text{C}$ 时实验证明^[4]

$$Q_L(\theta_P, \theta_F) = Q_L(\theta_F, \theta_F) \tag{3}$$

差值 $Q_{FL}(\theta_P, \theta_F) = Q_L(\theta_P, \theta_P) - Q_L(\theta_F, \theta_F)$ (4) 称为冷冻慢电荷.

热刺激电流方法^[5]证明快电荷 Q_H 也可以部分地被冷冻下来. 因而用平衡态热刺激电流方法直接测量出的总的冷冻电荷为^[6]

$$Q_F(\theta_P, \theta_F) = Q_{FH}(\theta_P, \theta_F) + Q_{FL}(\theta_P, \theta_F) \tag{5}$$

Q_{FH} 是 Q_H 中被冷冻下来的部分. 由于样品和样品架的热容量和热导率的影响, 实验中的急冷相对于快响应已经足够地缓慢, 足以使快响应跟上温度的变化, 因而每一 θ 值附近都有达到平衡值的快极化被冷冻下来. 这个值的大小决定于二级和三级结构在外电场作用下运动的难易程度, 这种运动改变了一级结构的环境使它贡献的快极化被冷冻. 而 $Q_L(\theta)$ 恰好就是这种难易程度的定量描述, 故简单地认为在 $d\theta$ 区间冷冻下来的快电荷 Q_{FH} 比例于 $Q_L(\theta)$. 因此,

$$Q_{FH}(\theta_P, \theta_F) = \int_{\theta_F}^{\theta_P} g Q_L(\theta) d\theta \tag{6}$$

其中 g 为比例常数. 以 (4) 和 (6) 式代入 (5) 式得到

$$Q_F(\theta_P, \theta_F) = Q_L(\theta_P) - Q_L(\theta_F) + \int_{\theta_F}^{\theta_P} g Q_L(\theta) d\theta \tag{7}$$

令 $\theta_F = -180^\circ\text{C}$, 取图 3 中 $\theta_P = \theta = -60^\circ\text{C}$ 时 Q_L 的测量值即可定出 $g = 0.0238^\circ\text{C}^{-1}$. 因此,

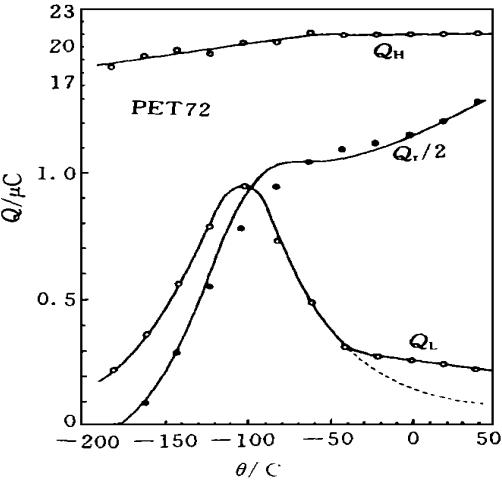


图 3 PET 的慢极化电荷 Q_L 和冷冻电荷 Q_F
Fig. 3 The slow polarized charges Q_L and frozen charges Q_F in PET

用 (7) 式即可由 $Q_L(\theta)$ 的实验曲线计算出 Q_F 的理论曲线 (图 3), 它和直接测出的数据一致。

图 3 表明 (7) 式的理论曲线和个别实验点的偏差稍大。因为, 在理论上没有计及剩余电荷 Q 的影响, 其次, 在实验上急冷的过程 θ 随时间变化的关系很难重现。无论如何, (7) 式将介电谱结果和热刺激电流联系了起来, $dQ_F/d\theta_F$ 就是平衡态热刺激电流讯号。

4 因果律的两种描述方法

因果律是物理学的重要公理, 它表明现在与过去有关而与将来无关。非平衡态热力学和非平衡态统计力学都证明了下述的结论^[7]: 当以角频率 k 随时间 t 变化的作用 $X(k)$ 施于宏观物质时, 若体系的响应 Y 为线性且因果律成立, 则有关系

$$Y(k, t) = Z(k)X(k, t) \quad (8)$$

即 Y 和 Z 都是 k 的复函数。电介质的慢效应虽然是线性的, 却不遵守 (8) 式的 $Z(k)$ 的频域描述方法^[1]。矛盾出在因果律 2 种不同描述方法。

因果律最简单的描述方法为用 $t = 0$ 时变量 $y(t)$ 的始值来表示历史, 即认为 $t > 0$ 时的 y 值可完全确定于始值 $y(0)$, 而与 $t < 0$ 时 y 的历史无关。在概率论中称这样的过程为马尔可夫过程^[7]。因果律的更严格的描述方法为: $t > 0$ 时 y 值不仅和始值 $y(0)$ 有关, 还决定于 $t < 0$ 的全部历史, 这时出现的是非马尔可夫过程问题。

在图 1a 中令 $R = 0$ 而外电压 U 改变为 $u_1(t)$ 的阶跃式变化, $u_1(t) = U_1, t \leq t_1; u_1(t) = 0, t > t_1$ 。若响应为线性, 则 $t = t_1$ 时 $u_1(t)$ 引起的极化强度的始值应为 $P_1(t_1) = aU_1$, a 为某一常数。 $t \geq t_1$ 时的极化强度总可写为

$$P_1(t) = aU_1 F(t - t_1), t \geq t_1 \quad (9)$$

衰减函 $F(t)$ 有性质 $F(0) = 1, F(\infty) = 0$ 。

令外电压为 $u_2(t)$ 的阶跃式变化 $u_2(t) = -U_1, t \leq t_1 - \Delta t; u_2(t) = 0, t > t_1 - \Delta t$, Δt 为正的

$$P_2(t) = -aU_1 F(t - t_1 + \Delta t), t \geq t_1 - \Delta t \quad (10)$$

设有外电压 $u(t) = u_1(t) + u_2(t)$ 加于样品。因 $u_2(t)$ 先于 $u_1(t)$ 发生变化, 按因果律 $u_1(t)$ 的变化不影响 (10) 式的 $P_2(t)$, 但 $u_2(t)$ 的变化影响 (9) 式的 $P_1(t)$, 使 (9) 式修正为

$$P_1(t) = aU_1 [F(t - t_1) + F_1(t - t_1)\Delta t], t \geq t_1 \quad (11)$$

修正项记忆了 $t < t_1$ 时的历史效应。 $u(t)$ 是在 t_1 附近高为 U_1 宽为 Δt 的电压方脉冲, 它产生的极化可将 (10) 和 (11) 式相加得出为

$$\Delta P(t) = \left[-\frac{\partial F(t - t_1)}{\partial(t - t_1)} + F_1(t - t_1) \right] aU\Delta t, t \geq t_1 \quad (12)$$

若极化是马尔可夫过程, 则记忆项 $F_1(t - t_1) = 0$, 并且在更早的 $t < t_1 - \Delta t$ 期间出现的别的脉冲也不会在 (12) 式的 $F(t)$ 中产生记忆效应的修正。这时随时间任意变化的外电压 $U(t)$ 可分解为一系列的脉冲, 利用 (12) 式得到

$$P(t) = \int_{-\infty}^t \left[-\frac{\partial F(t - t_1)}{\partial(t - t_1)} + F_1(t - t_1) \right] aU(t_1) dt \quad (13)$$

由 (13) 式可以证明若 $U(t)$ 按频率 k 作正弦式的变化, 则介质存在一个复介电常数 $X(k)$, 它和 $[\partial F(t)/\partial t]$ 有傅里叶变换关系^[8]。

数学推导是严格的, 故若介质存在复 $X(k)$ 则可利用反傅里叶变换证明 (13) 式成立, 从而极化必为马尔可夫过程。故在线性响应极化中, 存在复介电常数的充分和必要条件为极

化是马尔可夫过程. 这就可说明慢极化不存在一个复的 $X(k)$, 因为二级和三级结构的运动是非马尔可夫过程. 只有一级结构贡献的快极化才存在复 $X_0(k)$.

剩余极化电荷 Q 是恒温下外电场变化留下的历史记忆效应, 冷冻电荷 Q_f 是温度和外电场都变化时留下的历史记忆效应. 两者都来源于二级和三级结构运动贡献的慢效应, 这种运动在统计物理中表现为非马尔可夫过程. 在铁电物质中 Q_f 可以很大到接近慢极化电荷 Q . Q 则是驻极体的基础. 作者的集体近 18 年普查了超过 200 种不同成份常见材料的介电, 压电和热释电效应, 其中包括单晶, 陶瓷, 聚合物和液体, 发现慢效应小于快效应的 0.1% 者十分稀罕, 但慢效应比快效应大者却不少, 甚至可以大 2 个数量级, 在量子统计基础上研究非马尔可夫过程, 对了解慢效应十分必要.

参 考 文 献

- 1 Li J D, Chen M, Zheng F, et al. Diffusion theory of slow responses. 中国科学 (A), 1997, 40 (3): 290
- 2 李景德, 曹万强, 王勇. 聚合物慢极化的唯象理论. 物理学报, 1997, 46 (5): 986
- 3 Hedvig P. Dielectric spectroscopy of polymers. Budapest Akademiai Kiado, 1997. 229
- 4 肖忠模, 李景德, 刘俊刁, 等. PET 的冷冻介电谱. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (6): 67
- 5 Lavergne C, Lacnbanne C. A review of thermostimulated current. IEEE Ele Ins Mag, 1993, 9 (2): 5
- 6 曹万强, 王勇, 李景德. 聚丙烯的动态和平衡态热刺激电流. 物理化学学报, 1996, 12 (12): 1090
- 7 Kudo R, Toda M, Hashitsume N. Nonequilibrium statistical mechanics. Berlin, New York, Tokyo: Springer-Verlage, 1985. 55, 116
- 8 Bottcher C J F, Bordewijk P. Dielectrics in time-dependent field. Amsterdam Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 10

Structure Gradations and Properties for Dielectrics

Chen Min^{*} Cao Wanqiang Li Jingde

Abstract In dielectric, piezoelectric and pyroelectric effects, fast effect is yielded by the primary structure and slow effect is yielded by the secondary and tertiary structures in dielectrics. Using the method of composite ensemble, the residual polarization of slow effect is explained. The theoretical curve of frozen polarization in electrets is calculated, and is in agreement with the experiment. Slow polarization is a non-Markovian process. Because of its recording history effect, the source equation must be added in electrodynamics besides Maxwell's field equations. In linear response of polarization, the sufficient and necessary condition of existing a complex dielectric constant is that the process of polarization is Markovian. In β transition of polymers, the coefficient of restoring forces for the motion of secondary and tertiary structure parabolic softens with a parabolic type.

Keywords dielectric spectra, composite ensemble, non-Markovian process, polymer, slow effect

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China