

聚合物极化的非马尔可夫过程^{*}

刘俊刁 王 勇 曹万强 肖忠模 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 聚合物极化是典型的非马尔可夫过程, 其中存在极化强度等于零而与温度或时间均无关的原始态. 由此以后经历的过程, 只要温度不太高而电场不太强, 体系的热平衡极化性质确定并和弱场有线性关系而同以前的历史无关, 但必须计及由原始态起的全过程的记忆效应. 聚合物的动态极化性质, 只能在全过程中以经历过的不同热平衡态隔开的每个片段中分别研究, 不同片段的动态过程可以有完全不同的规律. 给出了研究非马尔可夫过程的实验和理论方法实例.

关键词 聚合物, 介电谱, 热刺激电流

分类号 O 482.4

因果律要求现在和过去有关而和将来无关. 若一物质体系的态在时间 $t = t_0$ 时已知, 而 $t > t_0$ 时的态由此确定且与 $t < t_0$ 时的态无关, 则此体系在 $\geq t_0$ 所经历的过程称为马尔可夫过程 (Markovian process). 对此过程, 体系的热力学量 P 随 t 的变化可描述为 n 阶微分方程

$$f(d^n P / dt^n, \dots, dP / dt, P) = 0; \quad \geq t_0 \quad (1)$$

只要 $t = t_0$ 时 P 及其 1 至 $(n-1)$ 阶微商值为已知, 则函数 $P(t)$ 完全确定. 50 年代, 久保建立了马尔可夫过程的线性响应理论^[1], 成为研究体系对外加作用的响应的统计热力学基础. 然而对于涉及非马尔可夫过程的物理效应, 理论上所知甚少, 实验上也未找到可行的方法. 这时, 类似于 (1) 式的数学方法失败, 久保的线性响应理论也不能应用, 成为物理学中未能解决的新问题.

作者的集体 1982 年发现宏观物质对外作用除有熟知的快响应外, 还存在性质完全不同的慢响应^[2]. 随后, 对陶瓷、单晶、非晶、聚合物、有机液体等各种物质的介电、压电、热释电、相变等各种现象中的慢效应作了广泛实验研究^[3], 并部分地建立了唯象理论^[4]和动力学微观模型理论^[5]. 在此期间, 并未意识到问题在物理学中的地位. 由于所得到的大量实验和理论结果同熟知的物理规律很不一样, 迫使作者的集体重新翻阅和比较国内外有关的上千篇文献, 才发现无意中闯入了非马尔可夫过程的领域. 下面侧重从概念上说明过程的性质和可用的研究方法, 涉及的具体数据可在文献中找到而不重复.

1 聚合物的热刺激电流

热刺激方法最早于 1964 年用来研究单晶中的缺陷参数, 70 年代才推广用于研究聚合物

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1997-01-03 刘俊刁, 女, 41 岁, 讲师; 来自惠州大学的国内访问学者

的驻极体效应,它包括热刺激电流 (TSC)、热刺激电导、热释光等不同的具体实验手段,但基础理论都是共同的^[6].下面以聚合物的 TSC 为例加以说明.薄膜两面加电极做成电容器,以电压 U 在温度 T_p 将其极化达平衡后带着 U 急冷至温度 T_0 ,再除去 U 并令两电极短路放电至尽,此时样品仍有部份极化被冷冻下来,强度为 P_0 ,由 $t=0$ 起以等速率升温并测量因加热而产生的电流 $I(t)$,它便是 TSC. Adachi 和 Shibata^[7] 提出用 (T, t, P) 三维空间的曲线来描述 TSC 过程,参见图 1 (e) 的点划线. 因为三维图形作图不方便,下面将改用三维曲线在 (T, t) , (P, t) , (P, T) 平面的投影来描述 TSC 过程,参见图 1 (b), (c), (a) 中的黑线. 图 1 (a) 的黑线是典型的 TSC 测量结果,它在聚合物的转变温度 T_c 附近常出现峰值,故近年有用 TSC 来研究聚合物结构的趋势. 理论上常用基本方程

$$dP/dt + P/\tau = 0, \quad \tau = \tau_0 \exp(-H/kT) \quad (2)$$

来分析 TSC 数据; 类似方程广泛用作各种热刺激方法的理论基础^[6]. 它就是 (1) 式类型的方程: 默认为只要知道 $t=0$ 时 $P=P_0$, ≥ 0 时的 $P(t)$ 就能完全确定. 因此,图 1 中完全略去了 $t < 0$ 的部份. 就是说,文献上一向认为 TSC 是马尔可夫过程.

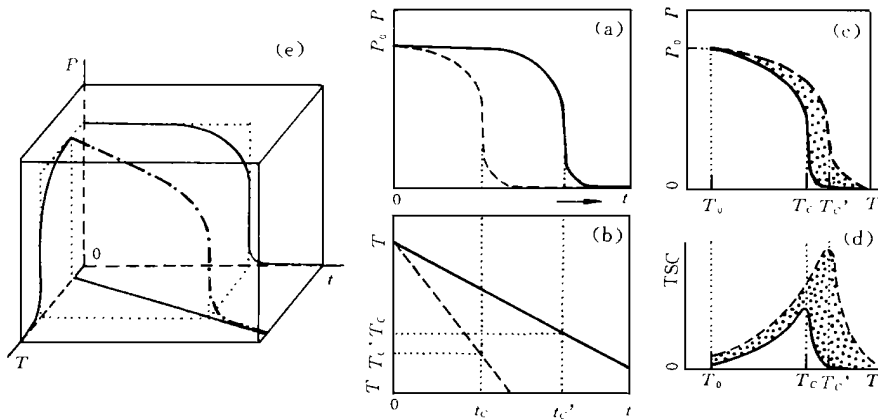


图 1 TSC 过程的路径

Fig. 1 The path of TSC process

图 2 按照前述 TSC 方法用投影黑线补足了由 $t=t_0$ 开始的实验全过程,并标出了实验条件改变的时间 t_1 至 t_6 . 图 1 中的 $t=0$ 相应于图 2 中的 $t=t_4$, 图 2 (d) 中的黑曲线就是图 1 (d) 中的黑曲线. 外电压 U 在 t_1 至 t_3 时间内加上,其他时间样品两电极被短路. TSC 是短路电流,比例于 $t > t_4$ 时的微商 dP/dt . 若 $dT/dt = b$ 为常数,则

$$TSC = b dP/dT \quad (3)$$

通常的 b 值数量级为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 慢效应对 TSC 的影响

实验证明,聚合物存在极化的原始态,只要从原始态开始,条件相同的 TSC 测量结果可以重现^[8]. 在图 2 中, $t_0 \leq t < t_1$ 时样品应处于原始态: $P=0$ 而与 (T, t) 无关.

早期 TSC 研究的晶态物质中的各种响应都较快. 方法移用于聚合物时并未注意到其中的许多响应都较慢. 另一方面, (3) 式表明若 b 值太小则 TSC 将微弱到难以测量,故实验上仍保

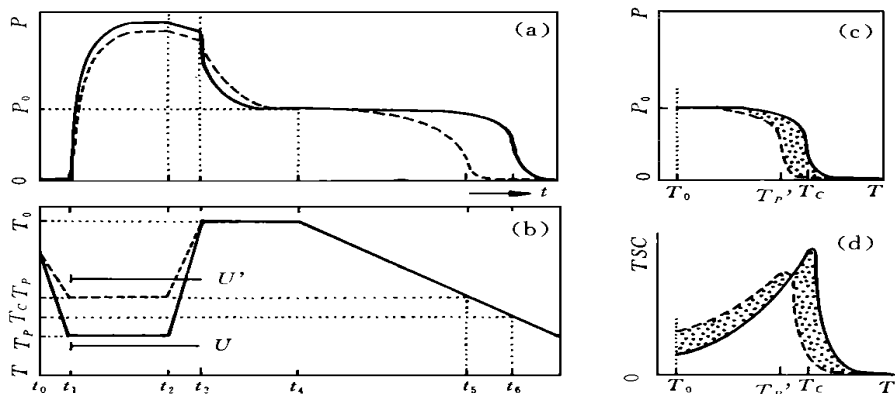


图 2 TSC过程的原始态

Fig. 2 The virgin state of TSC process

持了 b 值的数量级. 然而聚合物中存在的慢极化的响应时间可长达小时^[3], b 太大则 P 的变化将落后于 T . 若设图 1 的路径为 $b \rightarrow 0$ 时的结果, 它给出的图 1 (d) 的峰值位置相应于样品的转变温度 T_c . 当增大 b 使路径沿图 1 (a 至 c) 短划线时, 当 T 到达 T_c 但 P 未来得及响应, 要落后到 $T = T'_c > T_c$ 才表现出 P 的急剧减小. 这时的结果如图 1 (d) 中的短划线所示, 两曲线间用黑点标出的区域为更小的 b 给出的 TSC 线型变化范围, 对聚丙烯的实验证明 $b = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 时得到的 T'_c 值比 T_c 高约 20°C ^[8].

聚合物通常有许多结构转变. 若实验前并不知道 T_c 上有转变点, 则没有根据像图 2 黑线过程那样确定极化温度 $T_p > T_c$, 而会取极化温度 $T'_p < T_c$, 得到的过程如图 2 短划线所示. 只要适当选取极化电压 U' , 总能像黑线过程那样使得 $t = t_4$ 时 $P = P_0$, 即解方程 (2) 时有相同条件. 但是实验结果却如图 2 短划线所示^[8], 路径变了, TSC 曲线的峰值出现于 $T'_p (< T_c)$ 附近. 图 2 (c 和 d) 中用黑点标出了更高的 T'_p 导致的曲线可能出现的范围. 事实上, 即使实验温区附近根本不存在聚合物的某个转变温度 T_c , 也会在 T'_p 附近找到一个 TSC 峰. 可见 TSC 过程不仅和 $t = t_4$ 时体系的态有关, 还和在此之前 $t_0 < t < t_4$ 时经历的各种态有关.

将聚合物介质电容 C 通过电阻 R 充电或放电, 只要介质中存在慢极化机构, 则充放电电荷 Q 不能用熟知的电路方程

$$RCd^2Q/dt^2 + dQ/dt = 0 \quad (4)$$

来描述^[3], 而很难找到没有慢极化的聚合物介质. (4) 和 (2) 式都是 (1) 式类型的微分方程, 它们都不能正确描述聚合物的极化行为; 这和聚合物的复杂的二级和三级结构有关. 事实上物理学早就知道聚合物的和非马尔可夫过程有关的性质^[1], 但由于问题太困难而无人问津.

3 非马尔可夫过程的观察

图 3 是专门设计的 TSC 路径, T_c 是聚合物样品的已知的 U 转变温度, 令 $T_p > T_0 > T_c$. 在 $t = t_5$ 时 $P = P_0$, $T < T_c$, 由此起单向等速升温扫过转变点 T_c . 这时 TSC 峰并不在 T_c 而在 T'_0 附近. 若在 T_0 和 T_p 之间样品有 T 转变, 则 T'_0 就是 T 转变温度, 否则 $T'_0 = T_p$ ^[4]. 实验在 T_c 附近观察到 $P(T)$ 迴线以及 TSC 蝶形迴线, 图 3 (c 和 d) 中的矢号标明了路径的方向. 重要的是图 2 (d) 和图 3 (d) 的各种结果可以用同一个聚合物样品观察到. 如果在图 2 中取 $t_4 = 0$, 在图 3 中取

$t_s = 0$, 并按图 1 方式略去 $t < 0$ 的不同路径, 则得到类似于图 1(a 至 c) 的部份的路径投影图. 这三个路径在 $t = 0$ 时都有 $P = P_0$ 和 $T < T_c$, 但线性升温通过 T_c 时体系的行为几乎无共同之处. 这说明 TSC 过程不能由 (2) 式或某个 (1) 式类型的微分方程附加 $t = 0$ 的初条件唯一确定, 它还决定于 $t < t_0$ 时的历史. 在驻极体中, $t = 0$ 时的 $P = P_0$ 还可由 $t < 0$ 时的辐照注极产生. 若在 $t \geq 0$ 时作线性升温 TSC 测量, 则结果更不同于图 2(d) 和图 3(d), 这是有记忆效应的非马尔可夫过程的特点.

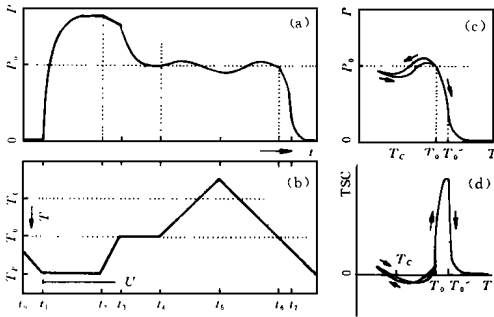


图 3 非马尔可夫过程的 TSC

Fig. 3 TSC in non-Markovian process

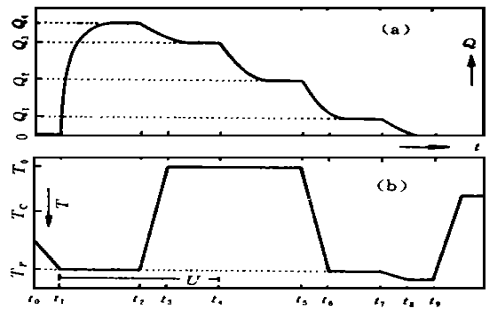


图 4 非马尔可夫过程研究路径

Fig. 4 The path for study of non-Markovian process

根据 TSC 方法, 可以找到研究聚合物极化的非马尔可夫过程的路径示于图 4, 图中标出了环境条件 (T, U) 变化的时间 t_0 至 t_9 . 图 4 的投影图 (a) 将以前的坐标轴 P 改为电荷 Q , 它和体系的电位移只差电极面积这一几何因子. 而按基本定义的比值 Q/U 便是样品电容量, 和介电常数只差一个几何和自然常数因子. Q 是电极中的极化电荷. 路径的初始段 $t_0 \leq t < t_1$ 和终结段 $t > t_9$ 上样品均处于原始态, 此时 $Q = 0$ 而与 T 或 t 均无关. 环境参数 (T, U) 的每一次改变后都保持恒定足够长时间以保证 Q 能达到一系列平衡值 0 和 Q_m , $m = 1, 2, 3, 4$. 从而考察平衡态或亚稳态的 $Q_m(T_p, T_0, U)$ 函数关系, 按照因果律, Q_m 还可能同 $Q_{m'}$ ($m' > m$) 有关. 图 4 中的 T_c 为聚合物中可能存在的某个转变温度. 此外, 还可考察 $(t_1$ 至 $t_2)$, $(t_2$ 至 $t_4)$, $(t_4$ 至 $t_5)$, $(t_5$ 至 $t_7)$, $(t_7$ 至 $t_9)$ 分段的非马尔可夫过程的动态规律. 按照因果律, 某后一段过程的动态规律还可能同前各段过程有关. 物理学中现有的概念都是在马尔可夫过程中形成的, 在新问题中必然会出现新的概念.

根据物质守恒定律, 称 t_1 至 t_2 期间产生的 Q_4 为充电电荷, t_2 至 t_7 期间减少值 $(Q_4 - Q_1)$ 为放电电荷, Q_1 为剩余电荷, 记为 Q_R . 在马尔可夫过程中习惯于认为 $Q_R = 0$; 对于聚合物的非马尔可夫过程, 未必如此. 称 $(Q_2 - Q_1)$ 为冷冻电荷^[9], 而 $(Q_4 - Q_3)$ 可按 TSC 方法习惯称为热刺激极化电荷, 图 4 假设了它是正值, 但它也可能是负的.

4 一些初步结果

将图 4 的路径先作简化令 $T_0 = T_p$, 这时出现的是恒温充放电问题, 可用微分时域谱方法观察^[3]. 对于充电过程, 可用表面极化子偶激发理论模型, 而放电过程可用束缚空间电荷扩散理论分别分析^[4,5], 不能再归结为 (4) 式的同一个微分方程所决定的动态规律. 理论和实验给出的在时间 $t = 0$ 开始的充放电电荷

$$Q(t) = Q_0 [1 - F(t)], \quad F(t) = \sum F_n G(t; f_n, a_n), \quad \sum F_n = 1 \quad (5)$$

$$G(t; f, a) = \exp[-(t/f)^a], \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

其中规定了 $f_1 < f_2 < \dots < f_N$, N 为体系中对极化有贡献的不同微观机构的数目. 对于充电, $Q_0 = Q^i$, $a = 1$. 对于放电, $Q_0 = (Q^i - Q^f)$, $1/\infty < a \leq 1$. 当充放电电路中串联的电阻 R 不太小时, $n = 1$ 的项称为快响应, 其余为慢响应, 记快电荷 $Q_H = F_1 Q_0$, 慢电荷 $Q_L = (1 - F_1) Q_0$. 实验证明, 只有快电荷在充放电中遵循方程 (4), 这时 $C = Q_H / U$. 慢极化效应是使聚合物出现非马尔可夫过程的重要原因, 它决定于聚合物的二级和三级结构.

聚合物的结构转变本质上属于二级和三级结构的转变, 而转变中的一级结构并无明显变化. 综合关于聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚合物的实验结果, 可定性地描述为图 5, 其中的 T_c 为低温下的 U 转变温度. 图 5 (a) 说明, 快 Q_H 对 U 转变很不灵敏, 慢 Q_L 却出现峰值. 快和慢极化都可以对剩余电荷有贡献, 但在 T_c 附近 Q_R 和 Q_L 有很相似的线型. 根据 (5) 式, 样品的静态介电常数被分解为 N 个项, $X = X_1 + \dots + X_N$, $X_n = F_n X$. 图 5 (b) 说明快 X_1 对 U 转变不灵敏, 但慢 X_n ($n > 1$) 的倒数在 T_c 附近出现抛物型软化. 唯象理论说明了二和三级结构软化给出的这种结果^[4].

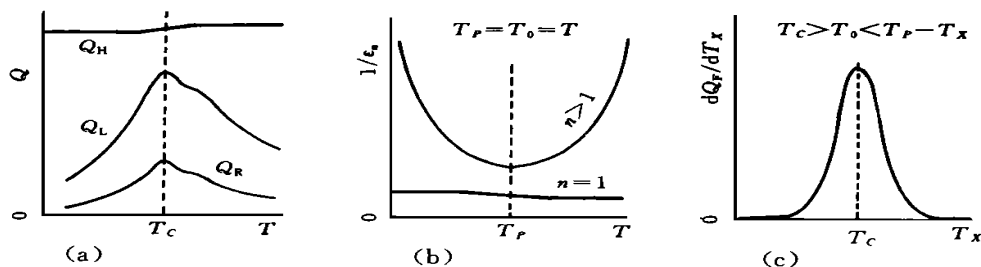


图 5 聚合物的极化性质

Fig. 5 Polarization properties of polymers

时域介电谱方法最近被发展为冷冻介电谱方法^[9], 结合各种 TSC 测量方法得到了有趣的结果, 这时, $T_0 < T_p$. 在文献中的 TSC 方法取 t 为变量作连续的一次实验, 这必然出现图 1 至图 3 中指出的各种烦恼. 在图 4 中, 可以分别取不同的极化温度 T_p 或不同的冷冻温度 T_0 来得到冷冻电荷 $Q_F(T_p, T_0)$ 的函数关系, $Q_F = (Q_2 - Q_1)$ 是热平衡值. 当固定 T_0 而令 T_p 取不同的分立值 T_x 时, 由 $Q_F(T_x, T_0)$ 得到的 dQ_F/dT_x 示于图 5 (c). 其定性特点是在 T_c 上的 TSC 峰的分辨率比之文献上报导过的都高, 而且有更对称的线型. 有关的详细方法, 具体数据及其意义, 将另文讨论. 图 4 的路径给出了从实验和理论上研究非马尔可夫过程的有效方法.

对于聚丙烯, 在图 4 的路径中若取 $T_p = 40^\circ\text{C}$, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, 则其间并无结构转变. 实验测出充电电荷 Q^i 中有 0.24% 为慢极化电荷, 1.16% 为冷冻电荷, 0.5% 为剩余电荷.

5 结 论

聚合物的二和三级结构联系的效应属非马尔可夫过程, 发现其中存在一个原始态, 由此出发的非马尔可夫过程能够重视, 从而可作定量研究. 这种研究要将从原始态出发最后又回

到原始态的全过程划分为若干片段, 每个片段由动态开始而以平衡态或亚稳态结束. 各片段的动态规律可以完全不同, 在研究中只须计及从原始态起的记忆效应, 而不必考虑原始态以前的历史. 当外作用不大时, 非马尔可夫过程的响应是线性的, 但久保的线性响应理论^[1]不成立.

聚合物还会有高于三级乃至有生命的结构, 联系的均属非马尔可夫过程. 统计热力学如何处理具有这些结构的宏观体系, 是物理学中重要的新问题.

参 考 文 献

- 1 Kubo R, Toda M, Hashitsume N. Nonequilibrium statistical mechanics. New York: Springer-Verlag, 1985
- 2 李景德. 铁电陶瓷中的驻极体效应. 中山大学学报 (自然科学版), 1984, 76 (2): 21
- 3 李景德, 曹万强, 李向前, 等. 时域介电谱方法及其应用. 物理学报, 1996, 45 (7): 1225
- 4 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 (4): 986~ 993.
- 5 李景德, 陈敏, 郑凤等. 慢响应的扩散理论. 中国科学, 1996, A26 (11): 1044
- 6 Lavergne C, Lacabanne C. A review of thermo-stimulated current. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1993, 9 (2): 5~ 21
- 7 Adachi H, Shibata Y. Asymmetric two-site hopping model for TSC. J Phys D: Appl Phys, 1975, 9: 1120
- 8 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
- 9 李景德, 郑凤, 曹万强. 时域冷冻介电谱方法. 科学通报, 1996, 41 (8): 693

The Non-Markovian Process of Polarization in Polymers

Liu Jundiao Wang Yong Cao Wanqiang Xiao Zhongmo Li Jingde*

Abstract The polarization in polymers is a typical non-Markovian process, which exists a temperature and time independent virgin state with zero polarization. The equilibrium polarization property of the system is determined for the non-Markovian process. The polarization is shown to be linearly related to the weak applied field provided the sample temperature is not too high and is shown to be independent of the history before the virgin state is reached. The path of the non-Markovian process can be divided into finite number of segments. Every segment of the path is characterized by an equilibrium value of thermodynamic quantity. The kinetic processes from every segment to the next one are studied according to causality for several practical examples.

Keywords polymer, dielectric spectroscopy, thermal stimulated current

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275