

1003 - 7713/2001/06 - 0694 - 5

# 自组织临界的 OFC 模型 在聚丙烯介电弛豫中的应用<sup>\*</sup>

刘俊刁

(惠州大学物理系, 惠州 516015)

曹万强<sup>\*\*</sup>

李景德

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062) (中山大学物理系, 广州 510275)

摘要: 将自组织临界中 OFC 模型的能量传递概念及相关参量  $\alpha$  引入极值动力学模型, 得到了同时与 KWW 方程和幂律均相关的介电弛豫的函数关系。用时域介电谱方法测量了聚丙烯在  $-15 \sim 90^\circ\text{C}$  慢极化电荷的释放过程, 结果显示: 在较低温度, 弛豫为幂律; 在较高温度, 弛豫随着时间的增加从幂律过渡到 KWW 关系。理论分析与实验结果基本一致, 由此可知 KWW 方程的参量  $\beta$  反映了外界温度对材料弛豫单元的影响, 参量  $\alpha$  反映了能量传递的大小及温度的影响, 当  $\beta$  较小或  $\alpha$  较大时, 弛豫的幂律关系较为明显。

关键词: 时域介电弛豫; 聚合物; 自组织临界; 极值动力学

中图分类号: O482.6 文献标识码: A

## 1 引言

早在 150 年前, Kohlrausch 父子就发现了玻璃莱顿瓶中剩余电荷的衰减可用展宽的指数函数(stretched exponential function)  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$  拟合<sup>[1]</sup>; 30 多年前, Williams 和 Watt 对展宽的指数函数作了详细描述<sup>[2]</sup>。随后, 人们发现此 KWW 函数在聚合物及其他材料中存在着广泛的普适性<sup>[3]</sup>, 而因子  $\beta$  被认为与材料中分子间的相互作用或分布的弛豫时间有关。因此, KWW 函数被利用以研究玻璃化生成过程中分子间相互作用的变化规律<sup>[4]</sup>。

100 年前, Schweidler 注意到在封闭电路中瞬态电流由极化状态过渡到退极化状态遵从  $t^{-n}$  形式的简单经验公式; 50 年前, Gross 等人从理论上得到了瞬态电流的解析表达式<sup>[2]</sup>。因其更普遍地存在于自然现象和社会活动的各个方面, 此形式也被称之为幂律(power law), 在自组织临界(self-organized criticality)中被描述为无特征时间和特征长度<sup>[5]</sup>。

上述两种弛豫规律均为实验结果的拟合或模型的模拟, 其参数的物理意义虽然已有一些讨论, 但仍感到缺乏足够的说服力<sup>[6]</sup>。在对幂律的各种探讨中(如地震的测量结果), 往往会发现 KWW 函数的身影, 但常用一个截断值将其忽略<sup>[7]</sup>。在理论研究中, 大多是分别讨论两种弛豫规律。因此, 同时探讨两种弛豫规律将有助于深入分析弛豫过程、理解参数的物理意义以及设计能够反映材料性能的实验方案。

近 10 年来, 自组织临界的广泛应用引起了人们极大的兴趣。尤其是运用元胞自动机模拟

<sup>\*</sup> 广东省高教厅自然科学基金和湖北大学人才基金资助的课题。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人。

地震板块运动的 OFC 模型,能够用于描述当亚稳态超过某一临界值时具有失稳特性的相空间的存在<sup>[7]</sup>。在使用极值动力学方法探讨了无机  $C_{60}$  分子取向结构的基础上<sup>[8]</sup>,本文继续使用此方法,并通过引入 OFC 模型中的因子  $\alpha$  探讨介电弛豫的基本规律。结合聚丙烯慢极化的测量结果,利用已讨论的准静态热刺激电流<sup>[9]</sup>和冷冻电荷的实验结果<sup>[10]</sup>,分析两种弛豫规律蕴涵的物理意义。

## 2 极值动力学模型

在介质的介电弛豫过程中,存在着快和慢两种弛豫。由离子和电子云极化引起的快极化满足指数衰减的规律,而由链段或原子簇引起的慢极化往往表现为非指数衰减的规律。慢极化可认为是由处于亚稳态的极化电荷的释放而引起。根据极值动力学(extreme value dynamics)模型<sup>[11]</sup>,在慢极化的初始时刻  $t=0$  时,极化电荷密度为  $n_0$ 。经过时间  $t$  后,剩余的密度为

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ - \exp \left[ - \frac{E - \delta_m(t)}{A} \right] \right\} \quad (1)$$

其中,  $\delta_m(t)$  为时间  $t$  内  $m$  次尝试跳跃的极大值,而  $m = \gamma t$ ,  $\gamma$  为跳跃的频率;  $E$  为临界能量势垒,当某弛豫单元的  $\delta_m(t)$  大于  $E$  时,该单元将离开系统。 $\delta_m(t)$  可以表示为

$$\delta_m(t) = A \ln(\gamma t) \quad (2)$$

用几率  $P(t) = n(t)/n_0$  表示剩余极化电荷的密度,则

$$P(t) = \exp[-(t/\tau)] \quad (3)$$

其中,  $\tau = (1/\gamma) \exp(E/A)$ 。若  $A = k_B T$ , 则  $\tau$  满足 Arrhenius 方程;若  $A = k_B(T - T_0)$ , 则  $\tau$  满足 Vogel-Tammann-Fulcher(VTF)方程。将温度  $T$  看成是外界的影响因素,通过与材料相关的参数  $A$  影响跳跃的极大值,这种影响用参数  $\beta$  表示为  $A = \beta k_B T$ , 则式(2)的形式变为

$$\delta_m(t) = \beta k_B T \ln(\gamma t) \quad (4)$$

因而可以得到 KWW 的衰减函数关系

$$P(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (5)$$

自组织临界的 OFC 模型运用一个参数  $\alpha$  描述相邻单元相互作用的大小<sup>[7]</sup>。当  $\alpha = 0$  时,相邻单元无相互作用;当  $\alpha = 0.25$  时,相互作用达到最大,即一个单元一旦超过域值,它将释放能量,此能量平均传递给相邻的四个单元,促使其超越域值。因此,  $\alpha$  值的大小反映了相邻单元的作用程度。将此原理引入式(4),相互作用会增大  $\delta_m(t)$ 。超过域值的单元释放的能量设为  $E$ ,被相邻单元吸收的系数为  $\alpha$ ,可释放单元的几率为  $P(t)$ ,则式(4)变为

$$\delta_m(t) = \beta k_B T \ln(\gamma t) + \alpha E P(t) \quad (6)$$

代入式(1)得

$$P(t) = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \exp \frac{\alpha E P(t)}{\beta k_B T} \right] \quad (7)$$

若  $\frac{\alpha E P(t)}{\beta k_B T} \ll 1$  则有

$$\exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] P(t) = - \frac{(t/\tau)^\beta \alpha E P(t)}{\beta k_B T}$$

当  $t/\tau$  较大时,  $\exp(t/\tau)^\beta$  较大,但  $P(t) \rightarrow 0$ , 使得  $(t/\tau)^\beta P(t) \ll 1$ ; 当  $t/\tau$  较小时,  $P(t) \rightarrow 1$ ,  $(t/\tau)^\beta P(t) \ll 1$ 。因此,上式可以简化为

$$\exp \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta P(t) = 1 - \frac{(t/\tau)^\beta \alpha E P(t)}{\beta k_B T}$$

从而得到

$$P(t) = \frac{1}{\exp(t/\tau)^2 + a(t/\tau)^2} \tag{8}$$

其中,  $a = \alpha E / (\beta k_B T)$ , 说明当  $\alpha$  值较小或温度  $T$  较高时,  $a$  较小, 处于亚稳态的极化电荷的衰减近似为 KWW 的函数关系; 反之, 衰减将具有幂律关系。另外, 从时间角度考虑, 当  $t/\tau$  较大时,  $\exp(x) \gg x$ , 衰减也将具有 KWW 的函数关系。图 1 和图 2 显示了式 (8) 的函数关系。

图 1 显示,  $\beta$  值越大, KWW 关系越明显; 图 2 显示,  $a$  值越大, 越接近自组织的变化关系。在自组织临界的元胞自动机模型中, 默认了  $\alpha$  具有极大值 0.25, 即  $a$  值为较大的常数, 因此在较大范围内显示为幂律的特性。

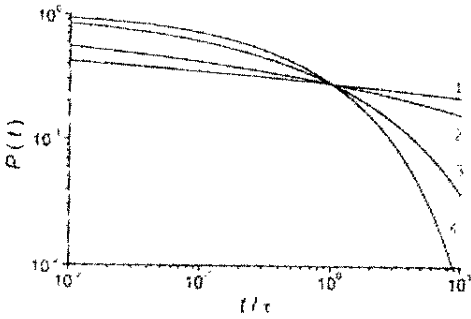


图 1  $\beta$  变化对极化衰减的影响 ( $a = 0.7$ )  
曲线 1, 2, 3, 4 为  $\beta = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7$

Fig. 1 Influence of  $\beta$  on polarization decay ( $a = 0.7$ )  
Curve 1, 2, 3, 4 for  $\beta = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7$

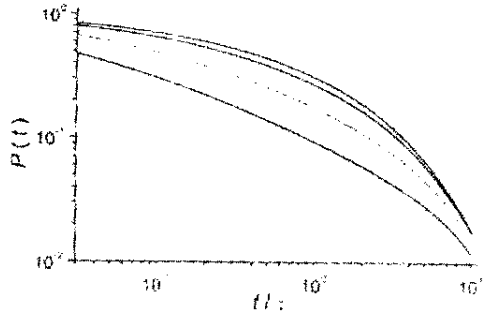


图 2  $a$  的变化对极化衰减的影响 ( $\beta = 0.6$ )  
曲线从上到下为  $a = 0.5, 1.0, 3.0, 8.0$

Fig. 2 Influence of  $a$  on polarization decay ( $\beta = 0.6$ )  
Curves from up for  $a = 0.5, 1.0, 3.0, 8.0$

### 3 与实验结果的比较

实验介电谱的测量设备及方法见文献 [12], 外加稳恒直流电压为 28.86 V。测量电路中的采样电阻为 100 k $\Omega$ , 被测的聚丙烯样品参数及特征见文献 [9, 10], 电容值约为 1  $\mu$ C, 由电子云及离子极化导致的快响应的弛豫时间约为 0.1 s, 在时间超过 1 s 以后的放电过程为慢响应。频域测量样品的  $\alpha$  转变温度约为 25  $^{\circ}$ C<sup>[13]</sup>, 冷冻电荷及热刺激电流的方法测量慢极化电荷的贮存峰值主要在 -130 和 85  $^{\circ}$ C; 另外在 -25 和 45  $^{\circ}$ C 还有两个小峰, 在这两个小峰之间的 15  $^{\circ}$ C 存在极小值。上述峰值将对慢响应的弛豫过程产生影响。图 3 给出了温度从 -15 90  $^{\circ}$ C 的慢响应过程, 测量的温度顺序是从低温到高温, 每次测量前样品均经过了充分的热清洗以消除前次测量剩余电荷的影响<sup>[9]</sup>。测量过程中, 极化温度和放电温度相同。

在图 3 中, 曲线的高低反映了聚丙烯贮存电荷的能力, 而曲线的形状反映了弛豫的过程。在图 3 的 -15 15  $^{\circ}$ C 内, 慢响应规律主要以  $t^{-n}$  的形式为主。在 30 75  $^{\circ}$ C 内, 10 s 以前表现为  $t^{-n}$  的形式, 而在其后表现为  $\exp[-(t/\tau)^2]$ 。在 85  $^{\circ}$ C 以后, 弛豫时间急剧下降, 因而放电过程加快。由此可见, 随着温度的升高, 弛豫过程从  $t^{-n}$  形式转变为  $\exp[-(t/\tau)^2]$ , 此结论与前面的理论分析一致。

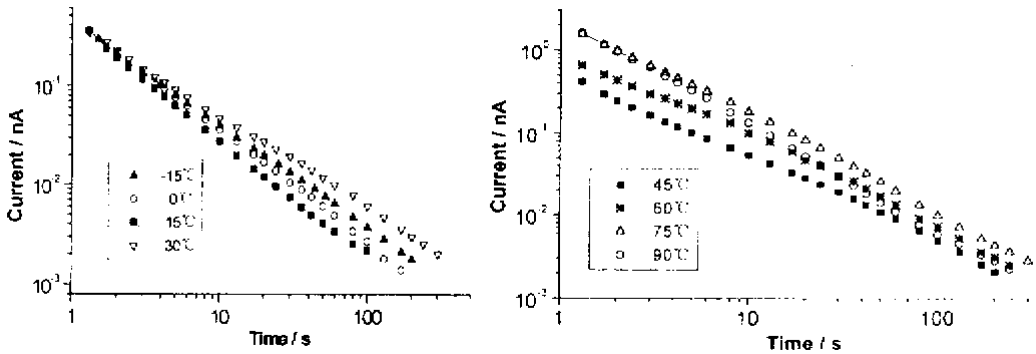


图3 聚丙烯的时域介电谱

Fig.3 Time domain spectroscopy of PP

## 4 结 论

1. 引入自组织临界中 OFC 模型的能量传递概念及参量  $\alpha$ , 运用极值动力学方法, 得到了同时与 KWW 方程和幂律均相关的介电弛豫的函数关系。
2. 用时域介电谱方法测量了聚丙烯在  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$   $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  慢极化电荷的释放过程。结果显示: 在较低温度, 弛豫为幂律; 在较高温度, 弛豫随时间的增加从幂律过渡到 KWW 关系。
3. 理论分析结果为: 参量  $\beta$  反映了外界温度对材料弛豫单元的影响; 参量  $a$  反映了能量传递的大小; 当  $\beta$  较小或  $a$  较大时, 弛豫的幂律关系较为明显。

## 参 考 文 献

- [1] Phillips J C. *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**:1133
- [2] Gotze W, Sjogren L. *Rep. Prog. Phys.*, 1992, **55**:241
- [3] Jonscher A K. *Nature*, 1977, **267**:673
- [4] Tombari B, Johan G P. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**:6677
- [5] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**:364
- [6] Ivashkevich E V, Priezhev. *Physica A*, 1998, **254**:97
- [7] Olami Z, Feber H J S, Christensen K. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**:1244
- [8] Cao Wanqiang (曹万强), Cheng Yuanfa (成元发), Liu Jundiao (刘俊刁), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**:2001
- [9] Cao Wanqiang (曹万强), Wang Yong (王勇), Li Jingde (李景德). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1996, **12**:1090
- [10] Cao Wanqiang (曹万强), Wang Yong (王勇), Liu Jundiao (刘俊刁), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1997, **13**:921
- [11] Miller S L, Miller W M, McWhorter. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**:2617
- [12] Li Jingde (李景德), Cao Wanqiang (曹万强), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1996, **45**:1225
- [13] Cao Wanqiang (曹万强), Li Jingde (李景德). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, **15**:943

# OFC Model of SOC Used to Dielectric Relaxation of PP<sup>\*</sup>

Liu Jundiao

( *Department of Physics , Huizhou University , Huizhou 516015* )

Cao Wanqiang<sup>\*\*</sup>

( *Physics and Electronic Technology School , Hubei University , Wuhan 430062* )

Li Jingde

( *Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275* )

**Abstract** Concept of energy transfer from over – critical value elements and related parameter  $\alpha$  in the OFC model of self – organized criticality ( SOC ) are introduced into the model of extreme value dynamics . The result of dielectric relaxation function shows a correlation both with KWW function and power law function . Time domain dielectric spectroscopy is used to measure the decay process of slow polarized charges of PP between  $-15^{\circ}\text{C}$  to  $90^{\circ}\text{C}$  . The results show that relaxation is power law in lower temperature and relaxation changes from power law to KWW function in upper temperature . Theoretic analysis and experimental results are consistent which imply the  $\beta$  of KWW function reflecting the influence of temperature on relaxation element of material and parameter  $a$  reflecting the amount of energy transfer and temperature . When  $\beta$  is lower or  $a$  is larger , power law relaxation is more distinct .

**Key words** Time domain relaxation , Polymer , SOC , Extreme value dynamics

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Higher Educational Bureau of Guongdong province and the Talent Foundation of Hubei University .

\*\* To whom correspondence should be addressed .