

УДК 621.315

© 1990

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПИК ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРАХ

Д. А. Гаранин, В. С. Лутовинов, А. П. Лучников,
 А. С. Сигов, А. Т. Шермухамедов

Экспериментально и теоретически исследовано влияние магнитного поля на релаксационное поглощение электромагнитной энергии в слабополярных полимерах. С помощью решения уравнения Смолуховского, описывающего вращательную диффузию полярной примеси через потенциальный барьер в магнитном поле, показано, что с увеличением магнитного поля максимум кривой поглощения $\text{tg } \delta(T)$ смещается в сторону более высоких температур в соответствии с экспериментальными данными.

1. Введение. Экспериментальные результаты

Большинство полимеров, используемых в качестве электроизолирующих материалов, относится к классу слабополярных ($\epsilon = 2 \div 3$) диэлектриков, имеющих один или несколько пиков диэлектрического поглощения, обусловленных релаксацией полярных примесей или заряженных радикалов. В качестве теоретических моделей, описывающих релаксационное поглощение в диэлектрических средах, использовались главным образом ориентационная модель Дебая (вращающиеся с трением электрические диполи) [1], а также модель заряженной частицы в двухъямном потенциале, рассматривавшаяся Крамерсом [2]. В обоих случаях вычисления приводят к дебаевской кривой поглощения

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = A(T) \frac{\Gamma \omega}{\Gamma^2 + \omega^2}, \quad (1)$$

где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, Γ — скорость релаксации полярной примеси, ω — частота поглощаемого электромагнитного излучения.

Недавние эксперименты [3], проведенные на полимерных пленках, продемонстрировали зависимость величины релаксационного поглощения электромагнитной энергии от статического магнитного поля. В магнитном поле максимум кривой $\text{tg } \delta(T)$ сдвигается в сторону более высоких температур и понижается, причем эффект сильнее выражен в случае, когда вектор \mathbf{B} направлен вдоль пленки ($\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$), чем, когда \mathbf{B} перпендикулярен пленке ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{E}$). Характерным материалом, демонстрирующим такое поведение, является политетрафторэтилен (ПТФЭ), у которого $\epsilon' \approx 2.1$ и слабо зависит от температуры, а кривая поглощения $\text{tg } \delta(T)$ имеет один максимум. Обработка полученных нами экспериментальных данных по влиянию постоянного магнитного поля на релаксационный пик диэлектрических потерь в ПТФЭ показывает, что наблюдаемые зависимости $\text{tg } \delta(T)$ при фиксированной частоте описываются формулой (1), где $A(T) = a/T$ и величина $\Gamma(T)$ носит активационный характер: $\Gamma = \Gamma_0 \cdot \exp(-1670/T)$, причем при $B=0$ $\Gamma_0 = 3.2 \cdot 10^5$ Гц, $a = 0.154$; при $B = 1.4$ Тл,

$\mathbf{V} \parallel \mathbf{E}$ $\Gamma_0 = 2.6 \cdot 10^5$ Гц, $a = 0.135$; при $B = 1.4$ Тл, $\mathbf{V} \perp \mathbf{E}$ $\Gamma_0 = 1.9 \cdot 10^5$ Гц, $a = 0.113$ (рис. 1, 2).

Очевидно, что модель Крамерса, описывающая активационную зависимость скорости релаксации полярной примеси от температуры, неспособна учесть влияние магнитного поля в силу своего одномерного характера. Простейшей моделью, адекватной рассматриваемой ситуации, является модель вращающихся электрических диполей при наличии у них двух ориентационных положений равновесия, разделенных потенциальным барьером. В магнитном поле на движущиеся электрические заряды

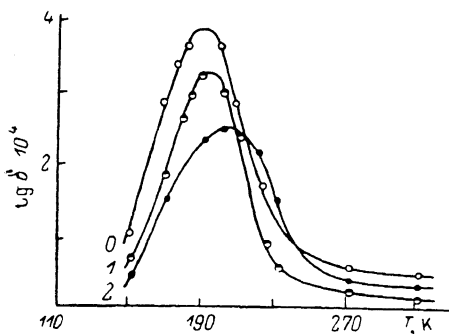


Рис. 1. Зависимость величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для ПТФЭ-пленки на частоте $f = 60$ Гц при различных значениях индукции магнитного поля.

0 — $B = 0$, 1 — 1.4 (В \parallel E), 2 — 1.4 Тл (В \perp E).

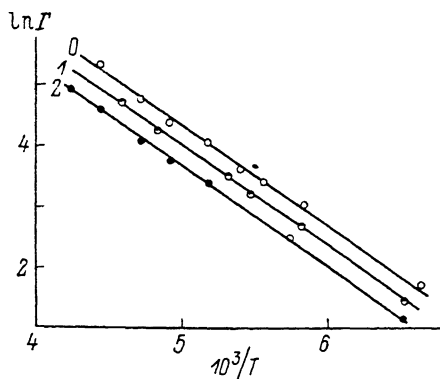


Рис. 2. Вычисленная по формуле (1) экспериментальная зависимость скорости релаксации полярных примесей в ПТФЭ от температуры.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

действует сила Лоренца, что приводит к закручиванию траекторий и, как следствие, к уменьшению их подвижности и коэффициента диффузии. В результате предэкспоненциальный фактор Γ_0 убывает с ростом B , как это и наблюдалось в эксперименте.

Ниже будут выписаны уравнения Фоккера—Планка и Смолуховского для рассматриваемой модели и вычислена скорость ориентационной релаксации электрических диполей Γ при произвольной взаимной ориентации векторов \mathbf{V} и \mathbf{E} .

2. Релаксация электрических диполей в магнитном поле

Будем рассматривать релаксатор как частицу массы m с зарядом q , движущуюся по сфере радиуса r . С учетом взаимодействия с окружением уравнение движения такой частицы имеет вид

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{N} + q [\mathbf{v}, \mathbf{B}] - \gamma m \mathbf{v} + \xi(t), \quad (2.1)$$

где U — потенциальная энергия, зависящая от угловых переменных; \mathbf{N} — сила, удерживающая частицу на сфере; γ — константа вязкого трения; $\xi(t)$ — ланжевеновская случайная сила: $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2\gamma m T \delta_{ij} \delta(t-t')$. В проекции на касательное к сфере направление сила \mathbf{N} исчезает, а величина $[\mathbf{v}\mathbf{B}]$ в (2.1) заменяется на $(\mathbf{r}\mathbf{B}) [\mathbf{v}\mathbf{r}]/r^2$. Далее обычным методом (см., например, [4]) можно перейти от стохастического уравнения (2.1) к уравнению Фоккера—Планка для функции распределения $G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{v}} + \frac{q}{mr^2} (\mathbf{r}\mathbf{B}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} ([\mathbf{v}\mathbf{r}] G) = \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\mathbf{v} G + \frac{T}{m} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{v}} \right), \quad (2.2)$$

где \mathbf{v} — двухкомпонентный вектор, касательный к сфере в данной точке.

В дальнейшем мы будем рассматривать случай сильного затухания ($\gamma \gg \max(U''/m)^{1/2}$), когда отклонение функции распределения G от максвелловской, описываемое правой частью уравнения (2.3) (интегралом столкновений), мало. В этом случае с помощью метода Чепмена—Энскога можно перейти к уравнению Смолуховского для координатной функции распределения $F(\mathbf{r}, t)$, имеющему вид уравнения непрерывности и получающемуся интегрированием (2.3) по скоростям,

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{n}} = 0,$$

$$\mathbf{J} = -\frac{T}{\gamma m r^2} \frac{1}{1 + (\alpha \mathbf{n})^2} \left\{ \frac{\partial F}{\partial \mathbf{n}} + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} F + (\alpha \mathbf{n}) \left[\frac{\partial F}{\partial \mathbf{n}} + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} F, \mathbf{n} \right] \right\}, \quad (2.3)$$

где $\alpha = \omega_c / \gamma$, $\mathbf{n} = \mathbf{r} / r$. Обратим внимание на зависимость коэффициентов диффузии и подвижности $\sim 1 / (1 + (\alpha \mathbf{n})^2)$ от ориентации диполя \mathbf{n} , а также на появление холловского потока, перпендикулярного $\partial F / \partial \mathbf{n}$ и $\partial U / \partial \mathbf{n}$.

Решение уравнения Смолуховского (2.3), определяющее поток частиц через потенциальный барьер, будем искать в виде $F(\mathbf{n}, t) = \exp(-U(\mathbf{n})/T) f(\mathbf{n}, t)$, где функция f описывает отклонения от равновесия. При температурах $T \ll U_0$ (U_0 — высота барьера) величина f резко меняется в окрестности максимума потенциальной энергии и быстро выходит на константы при удалении в обе стороны от него. Будем рассматривать симметричный потенциал $U(\theta)$, параболический вблизи максимума и минимумов,

$$U(\theta) \simeq \begin{cases} -U_0 + k_0 \theta^2, & \theta \ll 1, \\ -U_0 + k_0 (\pi - \theta)^2, & \pi - \theta \ll 1, \\ -k(\theta - \pi/2)^2, & |\theta - \pi/2| \ll 1. \end{cases} \quad (2.4)$$

Например, для $U(\theta) = -k \cos^2 \theta$ имеем $U_0 = k_0 = k = k$. Сказанное выше означает, что при решении уравнения (2.5) существенна узкая область ($\Delta \theta \sim (T/k)^{1/2} \ll 1$) вблизи экватора, где $\sin \theta \simeq 1$ и производными $\partial f / \partial \varphi$ можно пренебречь по сравнению с большими производными $\partial f / \partial \theta$. Кроме того, можно отбросить экспоненциально малую величину $\partial f / \partial t$. После всех этих упрощений уравнение Смолуховского (2.3) примет вид $\partial J_\theta / \partial \theta = 0$. Интегрируя это уравнение, можно связать перепад функции f на барьере с потоком частиц через барьер, что приводит к эффективному кинетическому уравнению

$$dN_1/dt = 1/2 \Gamma (N_2 - N_1), \quad (2.5)$$

для чисел частиц справа и слева от барьера $N_{1,2}$, в котором скорость релаксации Γ дается выражением

$$\Gamma = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\omega_A^2 \Omega}{\omega_T \gamma} e^{-U_0/T} (1 + \alpha^2 \sin^2 \psi)^{-1/2}. \quad (2.6)$$

В (2.6) введены следующие обозначения: $\omega_A = (2k_0/mr^2)^{1/2}$ — «частота попыток», $\Omega = (2k/mr^2)^{1/2}$, $\omega_T = (2T/mr^2)^{1/2}$ — среднеквадратичная угловая скорость вращения диполя, ψ — угол между магнитным полем и полярной осью. Отличие величины Γ от одномерного крамерсовского результата (зависимость предэкспонента от температуры) связано с эффектом фазового объема в области минимумов потенциальной энергии (см. (2.4)). Зависимость Γ от магнитного поля проявляется, начиная с $\alpha \sim 1$ ($\omega_c \sim \gamma$), причем наиболее сильное уменьшение Γ происходит в случае, когда вектор \mathbf{B} перпендикулярен оси легкой поляризации электрического диполя ($\psi = \pi/2$). Полученный нами результат (2.6) справедлив для не слишком сильных магнитных полей. Как показывают несложные оценки, при $\alpha^2 > k/T \gg 1$ производными $\partial f / \partial \varphi$ в уравнении (2.3) пренебрегать уже нельзя, и задача сильно усложняется.

3. Релаксационное поглощение в полимерах в магнитном поле

Поскольку в политетрафторэтилене и других слабополярных полимерных соединениях полярные примеси находятся далеко друг от друга, их взаимодействием можно пренебречь. При вычислении вклада электрических диполей в диэлектрическую восприимчивость следует учесть, что ось z , определяющая направление легкой поляризации данного диполя, направлена случайным образом, и результат для восприимчивости образца должен получаться усреднением по ее направлениям. Считая, что восприимчивость диполя в перпендикулярном к оси z направлении пренебрежимо мала, после несложных вычислений для мнимой части восприимчивости получаем

$$\chi'' = 3\chi_0 \int_0^1 dx \frac{\omega\tau_0 \sqrt{1 + \alpha^2(1-x^2)}}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_0^2 [1 + \alpha^2(1-x^2)]}} \left[x^2 \cos^2 \beta + \frac{1}{2} (1-x^2) \sin^2 \beta \right], \quad (3.1)$$

где β — угол между векторами \mathbf{V} и \mathbf{E} , $x = \cos \psi$ и τ_0 — время релаксации ($1/\Gamma$) при $B=0$, χ_0 — статическая восприимчивость образца. Из формулы (3.1) видно, что величина χ'' , представляющая собой суперпозицию дебаевских кривых с различными временами релаксации, имеет размытый

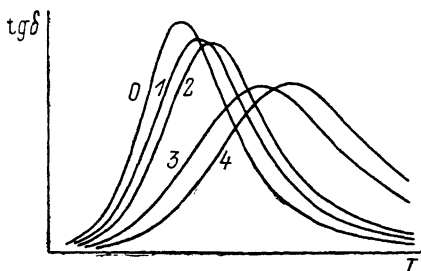


Рис. 3. Вычисленные по формуле (4.2) зависимости величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \propto \chi''$ в слабополярном диэлектрике от температуры.

0 — $\alpha = 0$ ($\alpha = qB/\gamma m$); 1 — $\alpha = 2$, $\mathbf{V} \parallel \mathbf{E}$; 2 — $\alpha = 2$, $\mathbf{V} \perp \mathbf{E}$; 3 — $\alpha = 10$, $\mathbf{V} \parallel \mathbf{E}$; 4 — $\alpha = 10$, $\mathbf{V} \perp \mathbf{E}$.

максимум, понижающийся с увеличением магнитного поля. Однако в низшем по параметру α^2 приближении сохраняет дебаевскую форму (см. (1)) с заменой Γ на $\Gamma_{\text{эфф}}$, где $\Gamma_{\text{эфф}}$ определяется формулой

$$\Gamma_{\text{эфф}} = \Gamma(0) [1 - 1/5 \alpha^2 (1 + \sin^2 \beta)]. \quad (3.2)$$

Мы видим, что сдвиг максимума поглощения сильнее проявляется в случае $\beta = \pi/2$ ($\mathbf{V} \perp \mathbf{E}$), чем при $\beta = 0$ ($\mathbf{V} \parallel \mathbf{E}$), как это и наблюдается в эксперименте.

Как показывают численные расчеты при $\alpha = 2$ и $\alpha = 10$ (рис. 3), в сильных магнитных полях при $\mathbf{V} \perp \mathbf{E}$ более выражен сдвиг максимума поглощения в сторону высоких температур, а при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{E}$ сильнее проявляется размытие максимума. Отметим, что при $\alpha \gg 1$ дальнейшее размытие кривой поглощения прекращается, и величина становится функцией переменной $\alpha\omega\tau_0$. В эксперименте, по всей видимости, реализуется случай промежуточных магнитных полей (например, $\alpha \approx 2$).

Таким образом, сформулированная выше модель позволяет объяснить качественные черты наблюдаемой в эксперименте зависимости релаксационного пика диэлектрических потерь в слабополярных полимерах от магнитного поля. Однако количественного описания экспериментальных данных в рамках этой простейшей модели достичь не удастся. Действительно, оговаривавшиеся выше условия (проявление действия магнитного поля, возможность безынерционного описания движения электрического диполя, малость температуры) выстраиваются в одну цепочку неравенств:

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \gg \gamma \gg \Omega = \left(\frac{U''}{m} \right)^{1/2} \gg \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{R}. \quad (3.3)$$

где U'' относится к вершине потенциального барьера, R — характерный размер диполя. Отсюда получается условие на параметры диполя: $m/R^2 < < (qB)^2/k_B T$, т. е. диполь должен быть легким и длинным. Это условие является очень жестким. Если диполь представляет собой цепочку из N атомов массой $m = Nm_0$ ($m_0 \sim 10^{-23}$ г) и длиной $R = Na$ ($a \sim 10^{-8}$ см), то при $q = e$, $B = 1$ Тл, $T = 100$ К получаем $N \geq m_0 k_B T / (aqB)^2 \sim 10^{10}$, т. е. совершенно нереальную величину, что говорит о необходимости усовершенствования модели. Одним из возможных вариантов является модель, в которой величина энергетического барьера U_0 и характерная частота $\Omega = (v''/m)^{1/2}$ являются не связанными между собой величинами. Конкретно, минимумы потенциальной энергии представляют собой узкие провалы глубиной U_0 (что может соответствовать, например, образованию химических связей), а остальная часть фазового пространства диполя, включая перевальную область, соответствует плавно меняющимся и слабо различающимся между собой значениям энергии (квазисвободная область). В такой модели величина U_0 может быть настолько большой, чтобы обеспечить наблюдаемый экспериментально экспоненциальный рост скорости релаксации с температурой, и одновременно величина Ω может быть достаточно малой, чтобы система реагировала на сравнительно слабые магнитные поля (в квазисвободной области процесс закручивания траекторий идет эффективно). Теоретическое рассмотрение этой модели является задачей отдельного исследования, так как здесь все точки квазисвободной области движения диполя имеют сравнимые заселенности, и перевальное приближение, упростившее проведенные выше расчеты, более не применимо.

В заключение авторы благодарят С. Д. Бенеславского, Н. Н. Клирову, А. И. Морозова и В. В. Чекалина за обсуждение результатов работы, а также рецензента, замечания которого способствовали улучшению текста статьи.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Debye P. Polar molecules. New York: Chemical Catalog Co., 1929 / Пер. П. Дебая. М.; Л.: ГНТИ, 1931.
- [2] Kramers H. A. // Physica. 1940. V. 7. P. 284.
- [3] Лучников А. П., Шермухамедов А. Т., Камильджанов Б. И. // Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках. М.: МИЭМ, 1986. С. 90.
- [4] Кляцкин В. И. Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах. М.: Наука, 1980.

Московский институт
радиотехники, электроники и автоматики
Москва

Поступило в Редакцию
22 марта 1989 г.
В окончательной редакции
31 октября 1989 г.