

3 种玻璃材料的介电弛豫谱 *

汪成聚 黄以能 何峻 王业宁

(南京大学物理系固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要 对高分子玻璃材料 poly (5-arcyloxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxacyclohexane)PAMED, 小分子玻璃材料 ethanol 和 glycerol 的频域介电弛豫谱进行了数据分析研究. 基于两个经验公式的叠加和, 把弛豫谱的 α 与 β 过程分解开来, 给出了它们的参数, 研究了它们的相互关系. 初步讨论了玻璃材料的脆性与结构的关系以及它们的物理机制.

关键词 玻璃材料, 介电弛豫谱, 脆性因子

中图分类号 O469, O631.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)11-1201-04

DIELECTRIC RELAXATION SPECTRAL STUDIES OF THREE GLASSY FORMERS

WANG Chengju, HUANG Yineng, HE Jun, WANG Yening

National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093

Correspondent: HUANG Yineng, professor, Tel: (025)3593202, E-mail: ynhuang@netra.nju.edu.cn.

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10274028)

Manuscript received 2003-07-09

ABSTRACT The dielectric losses of one polymer material, poly (5-arcyloxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxacyclohexane) PAMED and two low molecular materials, ethanol and glycerol, are numerically investigated in a wide frequency domain. Based on the superposition of the Havriliak-Negami relation and the Cole-Cole relation, the α and the β processes are identified and the parameters describing the two processes are obtained, respectively. Meanwhile, both the relation between the fragile factor and its structure and the physical mechanisms of these two relaxation processes are tentatively studied.

KEY WORDS glassy former, dielectric relaxation spectrum, fragile factor

玻璃化转变是凝聚态物理学中长期未得到解决的问题之一, 同时也是当前物理学研究的热点之一^[1]. 介电谱测量是研究玻璃化动力学极为有效的手段, 人们已经用该方法积累了大量的实验数据. 基于这些实验数据的分析, 人们把玻璃系统的介电弛豫峰分别标记为 α 峰以及 β 峰等^[1,2].

本文对 3 种玻璃材料, 即高分子材料 poly (5-arcyloxymethyl-5-ethyl-1, 3-dioxacyclohexane) 简记作 PAMED, 小分子材料酒精 (ethanol) 和甘油 (glycerol) 的介电弛豫谱进行了数据分析, 研究了不同玻璃系统中的 α , β 弛豫及其相互关系.

Angell^[3] 最早提出玻璃材料的脆性 (fragility) 划分标准, Bohmer 等^[4] 在 1993 年指出单体间以无方向性的作用力相结合的玻璃系统, 显示 fragile 性, 而非氢

键结合的网络玻璃显示 strong 性. 本工作结合近来在玻璃化研究领域的进展, 指出脆性玻璃材料一般不会形成网络, 材料的脆性强弱只是由于系统中单体间的相互作用强弱的不同.

1 数据处理

本工作所研究的 3 类玻璃材料中, PAMED 的实验结果由 Wang 等报道^[5], 另两类玻璃材料 glycerol^[6] 和 ethanol^[7] 的实验数据由德国 Maize 大学的 Lunkenheimer 教授提供. 本工作仅在频域研究了复介电常数的虚部, 即恒温下的介电损耗 $\varepsilon''(\omega)$. 典型的结果如图 1 所示, 详细的实验过程和更完全的结果可参阅文献 [5—7].

数据分析沿用当前常用的处理方法, 即对 α 峰采用经验的 Havriliak-Negami 关系 (HN-relation)^[8]

$$\varepsilon_{\alpha}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{\alpha} + \frac{\Delta_{\alpha}}{[1 + (i\omega\tau_{\alpha})^a]^b} \quad (1)$$

式中, Δ_{α} 为 α 峰的弛豫强度, τ_{α} 为 α 峰的平均弛豫时间, ω 为角频率, a 为 α 峰的展宽因子, b 为 α 峰

* 国家自然科学基金资助项目 10274028

收稿日期: 2003-07-09

作者简介: 汪成聚, 男, 1975 年生, 博士生

的不对称因子. 最近 Gomez 等^[9]指出: a, b 并不独立, 且有 $b = 1.0 - 0.812 \times (1.0 - \alpha)^{0.387}$ 的确定关系. 本文作者认为该关系是成立的, 并且在本工作的拟合中采用了此公式. 对 β 峰, 采用 Cole-Cole 关系 (CC-relation)^[10]

$$\epsilon''_{\beta}(\omega) = \epsilon''_{\beta\infty} + \frac{\Delta_{\beta}}{1 + (i\omega\tau_{\beta})^c} \quad (2)$$

式中, Δ_{β} 为 β 峰的弛豫强度, τ_{β} 为 β 峰的平均弛豫时间, c 为 β 峰的展宽因子.

这样, 系统的总的复介电常数可以写为

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon''_{\alpha} + \epsilon''_{\beta} + \epsilon''_{\infty} \quad (3)$$

式中, ϵ''_{∞} 为本底损耗, 它可能来源于系统的其它的弛豫过程或仪器的测量误差.

采用式 (1—3), 对 3 种材料在各温度下的频域介电损耗谱进行了拟合, 典型结果见图 1. 通过对不同样品、不同温度的实验结果拟合, 可得出对应的 $\Delta_{\alpha}, \Delta_{\beta}, \tau_{\alpha}, \tau_{\beta}, a, b, c$ 和 ϵ''_{∞} 值. 图 2, 3 分别给出弛豫时间 τ_i (其中 $i = \alpha, \beta$) 和弛豫强度 Δ_i (其中 $i = \alpha, \beta$) 与温度 $1/T$ 的关系. 顺便指出, ϵ''_{∞} 基本与频率无关.

2 数据处理结果与讨论

玻璃系统的弛豫过程不是简单的热激活行为, 所以其弛豫时间与温度的关系一般不能由 Arrhenius 关系 $\tau = \tau_0 \exp(U/T)$ 描述, 而是由经验公式 Vogel-Fulcher^[11] 关系 $\tau = \tau_0 \exp(DT_{VF}/(T - T_{VF}))$ 来描述. 此处, U 是热激活能, D 是脆性因子^[3,4], T_{VF} 是 Vogel-Fulcher 温度.

从图 2a 可以看出, 对于高分子玻璃材料 PAMED,

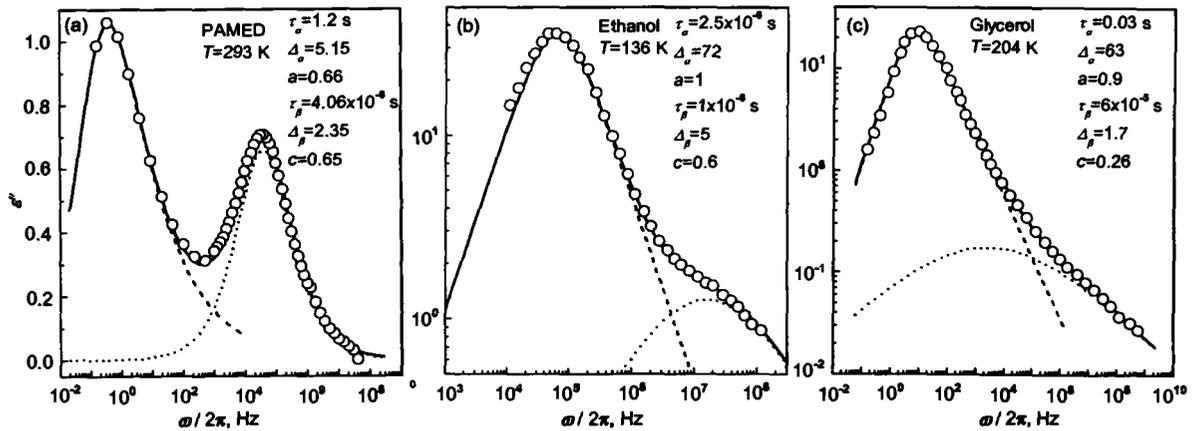


图 1 3 种玻璃材料 PAMED, ethanol 和 glycerol 的典型介电弛豫实验数据以及对应的拟合结果

Fig.1 Typical experimental and its fitting results for glass formers of PAMED (a), ethanol (b) and glycerol (c) with the fitting parameters inserted, respectively
(—Fitting results, - - - α -peak fitting, ···· β -peak fitting, \circ -Experimental)

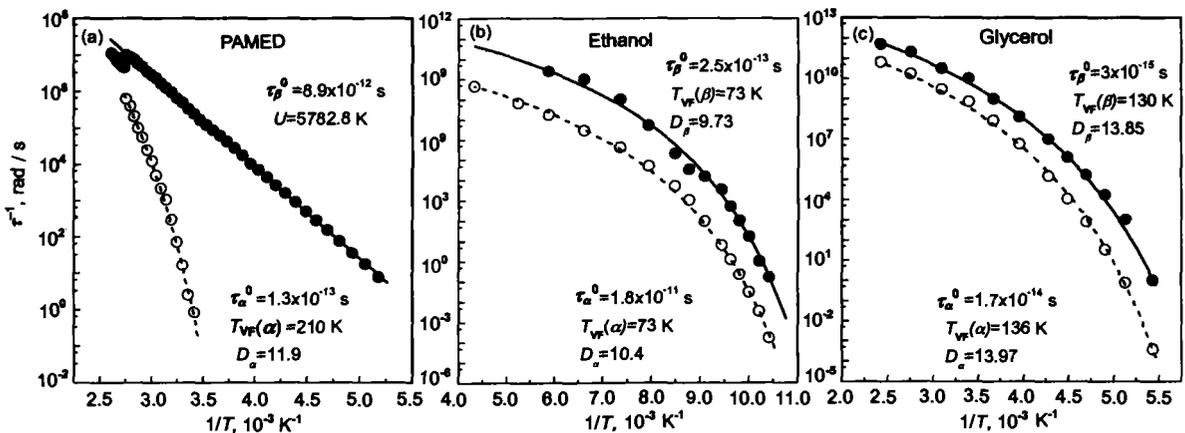


图 2 3 种玻璃材料 PAMED, ethanol 和 glycerol 的弛豫时间随温度变化的 Arrhenius 图

Fig.2 Arrhenius plots of the α and β relaxation times of PAMED (a), ethanol (b) and glycerol (c). The dashed lines and the solid ones are fitting results for the α and the β processes using Vogel-Fulcher or/and Arrhenius relation, respectively (The parameters are shown as inserts)
(\circ α relaxation time, \bullet β relaxation time, - - - α fitting results, — β fitting results)

$\tau_\beta(T)$ 可以用 Arrhenius 关系很好地拟合 (拟合参数已在图中给出). 而 $\tau_\alpha(T)$ 由 Vogel-Fulcher 关系来拟合 (拟合参数也在图中给出), τ_α 不能由 Arrhenius 关系描述, 表明 α 弛豫不是简单的热激活行为, 与当前的一般解释一致, 即它来源于弛豫单体的合作关联效应 [1-8]. 这一点也可以从弛豫强度与温度的关系得到证实. 在图 3a 中, Δ_α 随着温度的升高而变小, Δ_β 随着温度的升高而变大, 这与高温下弛豫单体间的关联弱于低温下的关联一致. 即在低温下, 弛豫单体间的合作关联效应比较强, 表现为 α 弛豫; 随着温度的升高, 弛豫单体间的合作关联变弱, 即更多的弛豫单体参与 β 弛豫, 导致 α 弛豫的弛豫强度变弱. 在温度足够高的时候, α 的贡献将变得非常小以致于在其介电弛豫谱上完全被 β 弛豫所掩盖. 从图 2a 可以看出, 较高温度下 $\alpha\beta$ 弛豫 [5] 的弛豫时间基本落到了 $\tau_\beta(T)$ 的延长线上, 表明此时只有一个高温 β 弛豫.

对于 ethanol 和 glycerol, 用 HN-CC 关系拟合得到的 $\tau_\alpha(T)$ 和 $\tau_\beta(T)$ 如图 2b, c 所示. 由于此时的 β 过程也不是 Arrhenius 关系, 所以在图中分别给出了 Vogel-Fulcher 关系拟合参数. 从图 3b 可以看到, ethanol 的 Δ_α 随着温度的升高而一直减小; Δ_β 随着温度的升高而增大, 到了某一温度 (图中为 118 K) 又开始下降. 从图 3c 可以看到, glycerol 的 Δ_α 随着温度的升高而一直减小, Δ_β 则随着温度的升高而增大, 但到了某一温度 (图中为 323 K) 也开始下降. 从以上结果可以看出, 对于小分子玻璃材料, $\Delta_\alpha(T)$ 和 $\Delta_\beta(T)$ 有着一定的相似性: Δ_α 随着温度的升高一直减小; 而 Δ_β 一开始随着温度的升高而增加, 到了某一温度又开始减小. 同时, $\tau_\alpha(T)$ 和 $\tau_\beta(T)$ 也有着一定的相似性: 都由 Vogel-Fulcher 关系描述, 而且有近似相等的参数 T_{VF} 与 D . 对此类现象的一般解释请参阅文献 [1], 此处给出另一种不同的解释. 在小分子玻璃材料中, α 和 β 弛豫过程不像在分子中那样由截然不同的单体或单体集团 (cluster) 所完成, 而是一种集体运动的不同模式的体现, 即系统中所有的单体都参与的集体运动, 而该集体运动有不同的模式 (即此处的 α 和 β 模式), 随着温度的变化, 不同模式的密度发生变化 (即此处产生了 Δ_α 及 Δ_β 与温度的不同依赖关系).

对于这 3 种材料主弛豫的脆性因子, 本文给出: $D_\alpha(\text{PAMED})=11.9$, $D_\alpha(\text{ethanol})=10.4$, $D_\alpha(\text{glycerol})=13.97$. 如果考虑到玻璃材料的脆性因子范围一般为 3—147[4], 则在某种程度上可以认为这 3 种材料具有近似相同的脆性. 一方面, 高分子玻璃材料是典型的脆性玻璃, 具有链状结构, 根据 Bohmer 等 [4] 的观点, ethanol 和 glycerol 与 PAMED 具有近似相同的脆性, 它们也应该具有相同类型的结构. 另一方面, 尽管 Bermejo 等 [12] 的研究结果表明, glycerol 具有网状结构, 但本研究发

现, glycerol 如果有两个羟基形成分子内氢键, 其能量要比 3 个羟基都形成分子间氢键更为有利 [13], 即 glycerol 的结构也倾向于成链状. 而 Kaatz 等 [14] 的研究表明, ethanol 确实具有链状结构. 事实上, 作为 Bohmer 等人的观点 [4] 的一个必然推论就是: 脆性玻璃材料应该具有

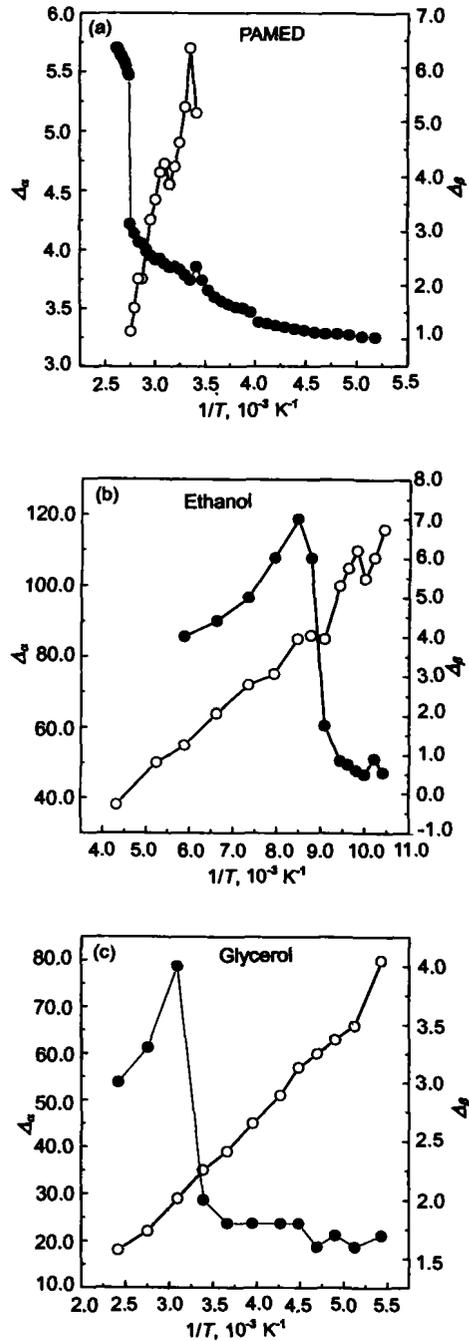


图 3 3 种玻璃材料 PAMED, ethanol 和 glycerol 的弛豫强度随温度的变化
 Fig.3 Temperature dependence plots of the α and β relaxation intensity of PAMED (a), ethanol (b) and glycerol (c) (The lines are only guides for the eyes)
 (—○— α relaxation strength,
 —●— β relaxation strength)

和 高 分 子 玻 璃 材 料 一 样 的 链 状 结 构 ， 而 不 会 形 成 网 状 。 这 与 近 年 来 有 关 脆 性 玻 璃 系 统 中 单 体 的 串 状 运 动 的 报 道 [15] 一 致 。 本 文 作 者 进 一 步 研 究 后 认 为 ， 玻 璃 材 料 的 脆 性 是 由 其 单 体 间 的 互 作 用 能 的 强 弱 决 定 的 [13]。

3 结 论

对 3 种 玻 璃 材 料 的 频 域 介 电 弛 豫 谱 进 行 的 数 据 分 析 研 究 表 明：

高 分 子 玻 璃 材 料 ， 其 α 弛 豫 过 程 起 源 于 弛 豫 单 体 的 作 关 联 效 应 ， 而 β 弛 豫 过 程 起 源 于 它 们 的 热 激 活 运 动 。

通 过 对 两 种 小 分 子 玻 璃 材 料 中 的 α 和 β 两 个 弛 豫 过 程 的 弛 豫 时 间 的 Vogel-Fulcher 拟 合 ， 得 到 了 对 应 的 参 数 。 在 小 分 子 玻 璃 材 料 中 ， 其 α 和 β 弛 豫 过 程 不 是 像 在 高 分 子 中 那 样 由 截 然 不 同 的 单 体 或 单 体 集 团 所 完 成 ， 而 是 以 一 种 集 体 运 动 的 不 同 模 式 的 体 现 。

另 外 ， 通 过 对 3 种 玻 璃 材 料 的 主 弛 豫 脆 性 因 子 的 比 较 ， 本 文 作 者 认 为 ， 脆 性 玻 璃 材 料 像 高 分 子 玻 璃 材 料 的 链 状 结 构 一 样 ， 一 般 不 会 形 成 网 络 ， 其 脆 性 强 弱 差 别 也 只 是 因 为 系 统 中 单 体 间 的 互 作 用 强 弱 的 不 同 所 致 。

参 考 文 献

[1] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A. *Contemp*

Phys, 2000; 41: 15

Ediger M D. *Annu Rev Phys Chem*, 2000; 51: 99

[2] Johari G P, Goldstein M. *J Chem Phys*, 1970; 53: 2372

[3] Angell C A. *J Non-Cryst Solids*, 1985; 73: 1

[4] Bohmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J. *J Chem Phys*, 1993; 99: 4201

[5] Wang C J, Huang Y N, Zhang W X, Guzman J, Nogales A, Ezguerra T, Wang Y N, Riande E. *Phys Status Solidi*, 2002; 193a: 357

Wang C J, Huang Y N, Wan L, Yin H C, Wang Y N, Riande E. *Synth Met*, 2003; 135-136: 495

[6] Schneider U, Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A. *Phys Rev Lett*, 2000; 84: 5560

[7] Brand R, Lunkenheimer P, Schneider U, Loidl A. *Phys Rev*, 2000; 62B: 8878

[8] Havriliak S, Negami S. *Polymer*, 1967; 8: 161

[9] Gomez D, Alergia A. *J Non-Cryst Solids*, 2001; 287: 246

[10] Cole K S, Cole R H. *J Chem Phys*, 1941; 9: 341

[11] Vogel H. *Phys Z*, 1921; 22: 645

Fulcher G S. *J Am Ceram Soc*, 1925; 8: 339

[12] Bermejo F J, Criado A, Andres A, Enciso E, Schober H. *Phys Rev*, 1993; 53B: 5259

[13] Huang Y N, Wang C J, Wang Y N. submitted

[14] Kaatz U, Behrends R, Pottel R. *J Non-Cryst Solids*, 2002; 305: 19

[15] Glotzer S C. *J Non-Cryst Solids*, 2000; 274: 342