

文章编号: 0253-2239(2004)10-1358-5

两组份复合材料光学非线性性质的临界行为^{*}

谢秉川 沈廷根

(江苏大学理学院物理系, 镇江 212013)

摘要: 对两组份非线性复合材料的光学非线性性质的临界行为进行了研究。考虑第一组份为非线性材料, 其电流、电压间服从 $I=g_1V+\chi_1V^\beta$ 关系; 而第二组份为线性材料, 电流、电压间满足 $I=g_2V$, 其中 g_1, χ_1 是第一组份的线性电导和光学非线性极化率, g_2 是第二组份的线性电导, β 是第一组份材料的光学非线性指数。分别采用了有效介质近似和相对电阻涨落的标度理论两种方法计算了系统有效响应的临界指数随光学非线性指数及维数的变化规律。用不同的方法得到系统的有效线性电导 g_e 和有效光学非线性极化率 $\chi_e(\beta)$ 的临界指数 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 的结论也不同。有效介质近似得到 $M(\beta)=1$ 和 $N(\beta)=(\beta+1)/2$, 即 $M(\beta)$ 与 β 和 d 都无关, 而 $N(\beta)$ 只与 β 有关而与 d 无关; 而相对电阻涨落标度理论方法得到的 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 与 β 和 d 都有关。

关键词: 非线性光学; 临界行为; 有效介质近似; 相对电阻涨落标度理论

中图分类号: O437 文献标识码: A

Critical Behavior of Optical Nonlinear Properties in Two-Component Composites

Xie Bingchuan Shen Tinggen

(Department of Physics, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013)

(Received 15 September 2003; revised 11 February 2004)

Abstract: The critical behavior of nonlinear properties in the component composites is studied. The first component is assumed to be nonlinear and obeys the nonlinear current (I)-voltage (V) characteristic of form formula $I=g_1V+\chi_1V^\beta$, while the second component is linear with $I=g_2V$, where g_1 and g_2 are linear conductance of constituents and χ_1 is the nonlinear susceptibility and β is nonlinear exponent. The volume fractions of two components are p and $1-p$ respectively. The critical exponents of effective response is calculated by means of effective medium approximation and the relative resistance fluctuation method, respectively. The conclusions are the critical exponents of linear conductance $M(\beta)=1$ and nonlinear susceptibility $N(\beta)=(\beta+1)/2$ for all spatial dimensions d can be obtained within the effective medium approximation; while based on the scaling theory of the relative resistance fluctuation, the critical exponents depends on arbitrary nonlinear β and spatial dimensions d .

Key words: nonlinear optics; critical behavior; effective medium approximation; relative resistance fluctuation

1 引言

近几年, 非均匀复合材料的临界性质已引起了广泛的兴趣, 这是由于复合材料在物理上和工程上

具有潜在的应用前景。一般的逾渗理论^[1]已经很好地用来描述在逾渗阈值附近无规复合物的性质, 其中有两种重要的极限复合物常被用来研究其临界行为^[2,3], 这两种极限复合物分别是正常导体(N)/绝缘体(I)复合物(N/I)和超导体(S)/正常导体(N)复合物(S/N), 在极限情况下, 通常认为绝缘体的电导为零, 而超导体的电导为无穷大。对于实际复合物,

* 江苏省自然科学基金(BK2004059)资助课题。

E-mail: xiebc@pub.zj.jsinfo.net

收稿日期: 2003-09-15; 收到修改稿日期: 2004-02-11

其材料的非线性性质在逾渗阈值附近的临界行为中将起着重要的作用^[4,5]。而这类无规非线性复合物系统,其非线性响应问题与相应的无规线性复合物噪声问题间的关系已由 Stroud 等^[6]采用键运动方法进行了证明; Wright 等^[7]应用电极-结点-键(Nodes-Links-Blobs, NLB)的方法讨论了复合物(N/I)网络电阻涨落问题; Lee 等^[8]讨论了任意阶强非线性复合物的有效非线性响应并指出其形式具有指数标度律; Gao, Lu 和 Li^[9]论述了任意阶非线性用渡越电场和渡越电流密度临界指数来描述的临界行为,并着重阐明了关联长度 ξ 和系统大小 L 间的联系; 当杂质和基质组份都是非线性时,用变分近似^[10]已经确定了系统的有效高阶非线性响应; Blumenfeld 等^[11]研究了在逾渗情况下三阶弱非线性渡越电流和渡越电压的临界指数以及高阶强非线性复合物渡越电流的临界指数的一般表达式,而有效介质近似(EMA)^[12]已很好地用来研究当杂质组份的体积分数较大时系统的有效非线性响应问题。在这里我们仅考虑正常导体(N)/绝缘体(I)的极限复合物(N/I),在逾渗阈值 p_c 的附近,通过定义一种临界指数 M 和 N 来描述系统的有效电导和有效非线性极化率的消失(或发散)行为,从这个侧面来研究系统有效线性、非线性响应临界指数随光学非线性 β 变化的临界行为。

2 理论模型

在本文里,着重考虑两种组份构成的任意阶非线性 N/I 复合物从逾渗阈值上方趋于逾渗阈值时,其系统的线性非线性渡越性质的临界行为。通常是通过键逾渗的情况来比较方便地模拟复合物在逾渗时的输运性质。在 N/I 复合物导体网络中,假设第一种导体材料为非线性,其电流-电压间关系为 $I = g_1 V + \chi_1 V^\beta$,且考虑为弱非线性,即 $\chi_1 V^{\beta-1} / g_1 \ll 1$,相应的体积分数为 p ;假设第二种材料绝缘体是线性,即 $g_2 = 0$,相应的体积分数为 $1 - p$ 。对于整个网络系统的有效响应,将系统近似认为是完全相同的均匀导体网络,其电流、电压间的响应形式可写为

$$I = g_e V + \chi_e V^\beta, \quad (1)$$

这里 g_e 和 χ_e 分别是系统的有效线性电导和有效光学非线性极化率,其表示式由文献[6]给出,若(1)式右边两项相等时得到正常导体和绝缘体间渡越的电压为

$$V_c = (g_e / \chi_e)^{1/(\beta-1)}, \quad (2)$$

考虑复合物的极限条件,即 $g_2 = 0$, Blumenfeld 等^[11]给出了渡越电流 I_c 的临界行为

$$I_c \approx (p - p_c)^\epsilon, \quad (3)$$

和渡越电压 V_c 的临界行为

$$V_c \approx (p - p_c)^\varsigma. \quad (4)$$

在 N/I 极限下,将系统的有效线性响应和有效非线性响应的临界行为表示为

$$g_e \propto (p - p_c)^{M(\beta)}, \quad (5)$$

$$\chi_e \propto (p - p_c)^{N(\beta)}, \quad (6)$$

其中物理参量 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 分别是系统的有效电导和有效光学非线性极化率的临界指数,下面将采用两种方法来确定临界指数,首先简单地回顾一下有效介质近似方法确定的临界指数,然后着重讨论用相对电阻涨落的标度理论来确定临界指数,并分析它们的临界行为。

2.1 有效介质近似

有效介质近似已经很好地用来确定无规混合物的三阶有效非线性响应,将该方法推广到任意阶非线性复合物的有效非线性响应 $\chi_e(\beta)$ 的计算。为了计算有效非线性响应,当非线性正常导体内的电场涨落 $\langle |E_{lin}(x)|^{\beta+1} \rangle_1 - \langle |E_{lin}(x)|^2 \rangle_1^{(\beta+1)/2}$ 与自身的电场 $\langle |E_{lin}(x)|^{\beta+1} \rangle_1$ 比较小得很多时,借助退耦近似模型^[13]

$$\langle |E_{lin}(x)|^{\beta+1} \rangle_1 \approx \langle |E_{lin}(x)|^2 \rangle_1^{(\beta+1)/2}. \quad (7)$$

若非线性正常导体内电场趋于均匀时,该近似是精确成立的;而在逾渗阈值附近时,由于非线性正常导体内的电场涨落较大,因此该近似是不精确的。

根据文献[14],将 $\langle |E_{lin}(x)|^2 \rangle_1$ 用偏导 $\frac{\partial g_e}{\partial g_1}$ 表示,其关系为

$$\langle |E_{lin}(x)|^2 \rangle_1 = \frac{1}{p} \frac{\partial g_e}{\partial g_1} |\mathbf{E}_0|^2, \quad (8)$$

因此得到非线性响应 $\chi_e(\beta)$ 的简洁表达式

$$\chi_e(\beta) = \frac{\chi_1}{p^{(\beta-1)/2}} \left(\frac{\partial g_e}{\partial g_1} \right)^{(\beta+1)/2}. \quad (9)$$

而 g_e 满足方程

$$\sum_i p_i \frac{g_i - g_e}{g_i + (d-1)g_e} = 0, \quad (10)$$

这里 p_i 是复合物中第 i 种材料的体积分数,对于 N/I 复合物极限,则 g_e 为

$$g_e = \frac{d}{d-1} g_1 (p - 1/d) \propto (p - p_c)^1. \quad (11)$$

由此可以得到系统的有效非线性响应为

$$\chi_e(\beta) = \frac{\chi_1}{p^{(\beta-1)/2}} \left(\frac{d}{d-1} \right)^{(\beta+1)/2} \left(p - \frac{1}{d} \right)^{(\beta+1)/2} \propto$$

$$(p - p_c)^{(\beta+1)/2}, \quad (12)$$

其中 $p_c = 1/d$ 是非线性 N/I 复合物中正常导体的逾渗阈值, 将(5)式, (6)式与(11)式, (12)式进行比较, 得到 $M(\beta) = 1$, 其值与复合物的维数 d 及非线性指数 β 无关; $N(\beta) = (\beta+1)/2$, 它只与材料的非线性指数 β 有关, 而与空间维数 d 无关。当 $\beta = 3$ 时, $N(3) = 2$, 对三阶非线性临界指数与以往的研究结论相一致。

2.2 相对电阻涨落标度理论

无规非线性复合物的三阶非线性响应问题与无规线性复合物的相对涨落(即噪声)问题间的关系已经由 Stroud 等^[6] 给出; 由于材料内部各处的电导率 $\sigma(x)$ 与平均值存在着涨落, 所以复合物的有效电导也存在着涨落。当无规非线性复合物是弱非线性时,

将三阶无规非线性复合物的有效非线性响应问题和无规线性复合物相对电阻涨落问题间的关系推广到任意阶非线性情况, 即对于任意阶的非线性 β , 有

$$\chi_e(\beta) \approx L^d \langle \delta g_e^{(\beta+1)/2} \rangle_c, \quad (13)$$

这里 $\langle \delta g_e^{(\beta+1)/2} \rangle_c$ 的定义为高阶累积, 由文献[11] 知

$$\frac{\langle \delta g_e^{(\beta+1)/2} \rangle_c}{g_e^{(\beta+1)/2}} \approx L^{d[1-(\beta+1)/2]} (p - p_c)^{-\kappa(\beta+1)/2}. \quad (14)$$

其中 $\kappa(\beta+1)/2$ 为临界指数, 它表征当 $p \rightarrow p_c^+$ 时, 其比值 $\langle \delta g_e^{(\beta+1)/2} \rangle_c / g_e^{(\beta+1)/2}$ 的发散行为; 当 $\beta = 3$ 时, 临界指数 $\kappa(\beta+1)/2$ 退化为噪声指数 $\kappa(2)$, 在逾渗阈值附近, 系统的相关长度 ξ 将以 $\xi \approx (p - p_c)^{-V_d}$ 的规律趋于发散, V_d 是逾渗相关长度指数, 同时系统的大小可以用相关长度来替代, 即 $L \approx \xi$, 将上述关系式代入方程(13)后, 考虑方程(5)得到

$$\chi_e(\beta) \approx (p - p_c)^{-\kappa[(\beta+1)/2] + [(\beta+1)/2]M(\beta) - [(3-\beta)/2]dv_d}, \quad (15)$$

与方程(6)比较得到临界指数 $N(\beta)$

$$N(\beta) = -\kappa\left(\frac{\beta+1}{2}\right) + \frac{\beta+1}{2}M(\beta) - \frac{3-\beta}{2}dv_d. \quad (16)$$

由于方程(14)也可以表示为^[11]

$$\frac{\langle \delta g_e^{(\beta+1)/2} \rangle_c}{g_e^{(\beta+1)/2}} \approx (p - p_c)^{-(\psi_R[(\beta+1)/2] - [(\beta+1)/2]\zeta_R)}, \quad (17)$$

在 N/I 导体网络内, 由于系统内部的局域电阻存在涨落, 电阻分布的 $(\beta+1)/2$ 阶累积的标度 $\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right)$, 满足关系式 $\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right) \equiv 1 + (v_d \cdot D_B - 1)^{-(\beta-1)/2} (\zeta_R - 1)^{(\beta+1)/2}$, 这里 D_B 表示网络骨架的分型维数, 而 $\zeta_R \equiv M(\beta) - (d-2) \cdot v_d$ 。根据(14)式和(17)式, 可以容易地得到 $\kappa\left(\frac{\beta+1}{2}\right)$ 和 $\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right)$ 间的关系

$$\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right) + \frac{\beta+1}{2}(d \cdot v_d - \zeta_R) = \kappa\left(\frac{\beta+1}{2}\right) + d \cdot v_d, \quad (18)$$

因此方程(16)又可写为

$$N(\beta) = -\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right) + \frac{\beta+1}{2}\zeta_R + \frac{\beta+1}{2}M(\beta) - d \cdot v_d. \quad (19)$$

3 数值计算

根据方程(19), 在图中分别画出了空间维数 $d=2, 3, 6$ 三种情况的临界指数 $N(\beta)$ 随正常导体非线性指数 β 的变化规律。其物理量 $v_d, M(\beta), D_B$ 和 ζ_R 的值由文献[15, 16]列表如下:

Table 1 The parameters in Refs. [15, 16]

d	v_d	$M(\beta)$	D_B	ζ_R
2	4/3	1.30	1.62	1.30
3	0.89	2.0	1.74	1.11
6	0.5	3.0	2.0	1.0

表中 ζ_R 的数值是由 $\zeta_R = M(\beta) - (d-2) \cdot v_d$ 关系给出。

将 $\beta=3$ 代入任意阶非线性方程(19)得到临界指数 $N(3)$, 再一次看到与早期研究的三阶光学非线性极化率的临界指数结论完全一致。这说明给出的任意阶非线性临界指数 $N(\beta)$ 的结果是正确的。由上表知, 临界指数 $M(\beta)$ 只与空间维数 d 有关, 而与非线性指数 β 无关, 且数值都大于零, 因此在逾渗阈值附近, 系统的有效线性电导不会发生反常现象, 即系统的有效线性响应将趋于零; 这样整个系统的响应将由系统的光学非线性极化率所决定。下面就

光学非线性响应的临界指数 $N(\beta)$ 的临界行为进行数值模拟并加以讨论,由方程(19)知,当 $\beta \rightarrow 1^+$ 时,其 $N(\beta)$ 的极限为

$$\lim_{\beta \rightarrow 1^+} N(1^+) = M - d \cdot v_d, (d \geq 2) \quad (20)$$

当 $\beta \rightarrow \infty$ 时,其 $N(\beta)$ 的极限为

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} N(1^+) = \frac{\beta + 1}{2} (\zeta_R + M) - (1 + d \cdot v_d). \quad (21)$$

(20)式,(21)式利用了 $\psi_R(1^+) = \zeta_R$ 和 $\psi_R(\infty) = 1$ 的结果,因此(21)式为 $N(\infty) \rightarrow \infty$;又因为 $d\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right)/d\left(\frac{\beta+1}{2}\right) < 0$,所以有下面关系成立:

$$\begin{aligned} \frac{dN(\beta)}{d\beta} = & -\frac{1}{2} \left[d\psi_R\left(\frac{\beta+1}{2}\right)/d\left(\frac{\beta+1}{2}\right) \right] + \\ & \frac{1}{2} (\zeta_R + M) > 0, \end{aligned} \quad (22)$$

由此可以得到在逾渗阈值 β_c 附近,系统的有效光学非线性极化率的临界指数 $N(\beta)$ 随非线性指数 β 呈单调线性递增。由(20)式~(22)式可以预言当 $N(\beta)=0$ 时,非线性指数存在一个临界值 β_c ,随着 β 的变化,其临界指数 $N(\beta)$ 可以取正值($\beta > \beta_c$)、零($\beta = \beta_c$)和负值($\beta < \beta_c$)三种情况,相应的有效光学非线性极化率 $\chi_e(\beta)$ 的大小将明显地发生变化,即

$$\begin{cases} N(\beta) < 0 & \chi_e(\beta) \rightarrow \infty & \beta < \beta_c \\ N(\beta) = 0 & \chi_e(\beta) \rightarrow \text{const} & \beta = \beta_c \\ N(\beta) > 0 & \chi_e(\beta) \rightarrow 0 & \beta > \beta_c \end{cases} \quad (23)$$

图1给出了光学非线性极化率 $\chi_e(\beta)$ 的临界指数 $N(\beta)$ 随 β 的变化规律。对于不同的空间维数 d ,通过数值计算得到了非线性指数 β 的临界值 β_c 取值分别为: $d=2, \beta_c \approx 1.942; d=3, \beta_c \approx 1.411; d=6, \beta_c \approx 1.000$ 。

对 N/I 无规弱非线性复合物,当正常导体的体积分数 $p \rightarrow p_c^+$ 时,在 $\beta > \beta_c$ 的区域内,由于还没有出

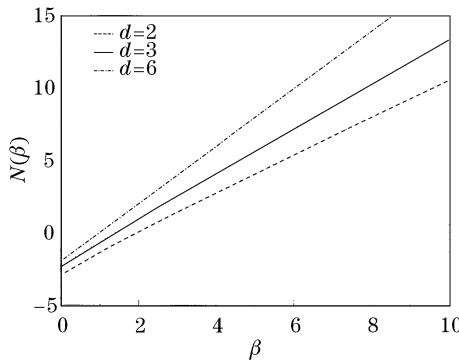


Fig. 1 The critical exponents $N(\beta)$ of nonlinear susceptibility as a fraction of nonlinear exponent β for $d=2,3,6$

现逾渗现象,因此整个系统仍为绝缘体;在 $\beta = \beta_c$ 时,复合系统开始形成逾渗导体网络,所以整个系统的响应为恒定的非线性响应;在 $\beta < \beta_c$ 的区域内,发现系统的有效光学非线性极化率 $\chi_e(\beta)$ 具有一些反常的临界行为,即有效光学非线性极化率 $\chi_e(\beta < \beta_c) \rightarrow \infty$,而有效线性电导 g_e 始终趋于零,因此系统的有效响应将表现为强非线性响应;这说明在逾渗情况下,由于金属导体连通为较大的逾渗集团而出现逾渗效应。这种效应将影响复合材料的非线性性质,这种非线性性质的临界行为在实验上很容易观察到,同时有可能是由于很小的外部电场激发,引起金属核内部的局域电场明显的增强,从而导致复合物非线效应的急剧增强,复合材料出现可观的非线性响应,使复合物的非线性响应区域扩大,而线性响应区域明显缩小,对不同的空间维数 d ,复合材料的非线性效应的增强是不同的。

结论 本文利用了有效介质近似和相对电阻涨落标度理论两种方法,研究了在逾渗情况下,任意阶非线性正常导体/绝缘体(N/I)复合物的物理参量有效线性电导 g_e 及有效光学非线性极化率 $\chi_e(\beta)$ 的临界指数 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 的临界行为。其临界指数 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 对复合物有效响应性质的影响非常重要,结论如下:

1) 临界指数 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 与非线性指数 β 和维数 d 的依赖关系是:不同的方法得到不同的结论。有效介质近似方法得到 $M(\beta) = 1$ 和 $N(\beta) = (\beta + 1)/2$,即 $M(\beta)$ 与 β 和 d 都无关,而 $N(\beta)$ 只与有 β 关而与 d 无关;而利用相对电阻涨落标度理论方法得到的 $M(\beta)$ 和 $N(\beta)$ 都与 β 和 d 有关,显然用相对电阻涨落标度理论方法来描述复合系统的逾渗行为,比用有效介质近似方法更加全面。

2) 逾渗 N/I 复合系统,当 $d \geq 2$ 时,通过仔细研究知道 $M(\beta)$ 具有 $M(\beta) > 0$ 。随着 β 的增加,其有效响应的临界行为将很快消失;而 $N(\beta)$ 始终是 β 的单调递增函数,且 $N(\beta)$ 存在大于零、等于零和小于零,因此 $N(\beta)$ 有一个逾渗临界值 β_c 存在,即 $N(\beta_c) = 0$ 。其结论与研究渡越电流^[4]的结论是完全一致的。当 $\beta > \beta_c$ 时, $N(\beta) > 0$,此时其系统的临界光学非线性极化率也将很快消失;但当 $\beta < \beta_c$ 时,则逾渗非线性 N/I 复合系统的光学非线性极化率将发散,即要获得较强的光学非线性极化率,只需要非线性指数 β 在某一范围内($\beta < \beta_c$)通过较小的外加电压就可以获得较强的非线性响应。对于实际的复合系统,其

不良导体电导与良导体电导的比值一般不为零,即 g_2/g_1 趋于很小值,因此在这种情况下,用临界指数来研究非线性复合物的临界行为是非常有价值的。我们希望通过本文的理论探讨,对实际复合物的研究提供理论依据,同时也希望为多功能复合材料的制备,特别是对通信材料的制备提供帮助。

参 考 文 献

- 1 Stauffer D, Aharong A. *Introduction to Percolation Theory*. 2nd ed. Taylor and Francis, London, 1992
- 2 Yu K W, Tong P Y. Current distribution in the two-component hierarchical percolation model. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **46**(18): 11487~11494
- 3 Clerc J P, Giraud G, Laugier J M et al.. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models. *Adv. Phys.*, 1990, **39**(3): 191~309
- 4 Xie Bingchuan, Gao Lei. Crossover exponents of nonlinear normal conductor-insulator random network. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(2): 365~370 (in Chinese)
- 5 Levy O, Bergman D J. The bulk effective response of nonlinear random resistor networks: numerical study and analytic approximations. *J. Phys.: Condense Matter*, 1993, **5**(38): 7095~7107
- 6 Stroud D, Hui P M. Nonlinear susceptibilities of granular matter. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(15): 8719~8724
- 7 Wright D C, Bergman D J, Kantor Y. Resistance fluctuations in random resistor networks above and below the percolation threshold. *Phys. Rev. (B)*, 1986, **33**(1): 396~401
- 8 Lee Hon-Chor, Siu Wing-Hon, Yu K W. Percolation effects in two-component strongly nonlinear composites: Universal scaling behavior. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **52**(6): 4217~4222
- 9 Gao Lei, Lu Wengang, Li Zhenya. Comment on “Crossover exponents in percolating superconductor-nonlinear-conductor mixtures”. *Phys. Rev. (B)*, 1999, **59**(1): 668~670
- 10 Yu K W, Wang Y C, Hui P M et al.. Effective conductivity of nonlinear composites of spherical particles: A perturbation approach. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(4): 1782~1787
- 11 Blumenfeld R, Bergman D J. Comment on “Nonlinear susceptibilities of granular matter”. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **43**(16): 13682~13683
- 12 Yu K W, Gu G Q. Electrostatic boundary-value problems of nonlinear media: a perturbation approach. *Phys. Lett. (A)*, 1992, **168**(4): 313~318
- 13 Stroud D, Wood V E. Decoupling approximation for the nonlinear-optical response of composite media. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 778~796
- 14 Hui P M, Chang K H. Effective nonlinear response in random nonlinear granular materials. *Physica (A)*, 1996, **231**(4): 408~416
- 15 Nakayama T, Yakubo K, Orbach R L. Dynamical properties of fractal networks: Scaling, numerical simulations, and physical realizations. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, **66**(2): 381~443
- 16 Bergman D J, Stroud D. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media. *Solid State Physics*, 1992, **46**:147