

03

О физическом смысле дисперсионных параметров частотной зависимости диэлектрической проницаемости в модели Гавриляка–Негами

© А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
163002 Архангельск, Россия

e-mail: a.s.volkov@narfu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2018 г.

В окончательной редакции 23.05.2018 г.

Работа посвящена анализу частотной дисперсии диэлектрической проницаемости на предмет установления физического смысла дисперсионных параметров α и β в модели Гавриляка–Негами. Установлено, что параметр α связан с уширением спектра времен релаксации τ . Представлены примеры с появлением дисперсии с параметром α около 0.4 и 0.7. Сделан вывод о том, что неупорядоченность порождает размытие времен релаксации. Для сохранения единого времени релаксации вводятся дисперсионные параметры α и β . Показана возможность анализа экспериментальных результатов на основе модели Дебая с целью получения распределения времени релаксации и определения по графику $\lg(\tau_{HN}/\tau)$ параметров α и β .

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46552.64-18

Введение

В физике диэлектриков сложилось противоречие между уровнем математического описания и физического содержания в описании частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Существующие микроскопические теории релаксационной поляризации неизменно обосновывают существование дебаевской частотной дисперсии. Развитие экспериментов привело к тому, что экспериментальные факты не всегда описывались теорией Дебая [1]. С 40-х годов XX века стали последовательно вводиться модели Коул-Коула [2], Коула-Дэвидсона [3], и Гавриляка–Негами [4]. Последняя модель является обобщением предыдущих и имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{\beta}}. \quad (1)$$

В этой модели действительная и мнимая компоненты комплексной диэлектрической проницаемости находятся следующим образом [4]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})r^{-\beta/2} \cos \beta\theta, \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})r^{-\beta/2} \sin \beta\theta, \quad (3)$$

где

$$r = \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2, \quad (4)$$

$$\theta = \arctg \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right]. \quad (5)$$

Модель Гавриляка–Негами (1) переходит в другие вышеуказанные модели частотной дисперсии:

- при $\alpha = 0$ и $\beta = 1$ — модель Дебая;
- при $1 > \alpha > 0$ и $\beta = 1$ — модель Коул-Коула;
- при $\alpha = 0$ и $1 > \beta > 0$ — модель Дэвидсона-Коула.

В предыдущей работе [5] авторы предложили модель анализа экспериментальных результатов по диэлектрической спектроскопии на предмет отождествления с моделью Гавриляка–Негами.

При этом микроскопической теории релаксационной поляризации, обосновывающей эту модель, не существует. Настоящая работа имеет своей целью обратить внимание на физическую сущность, которая заложена в дисперсионных параметрах α и β .

Связь дисперсионных параметров α и β с расширением частотной дисперсии

Для установления связи воспользуемся методом числового моделирования. Влияние параметров α и β на вид частотной дисперсии мнимой части ε''_{rel} комплексной диэлектрической проницаемости иллюстрирует рис. 1, а, б.

Из рис. 1, а видно, что параметр α связан с расширением частотной дисперсии от 10^2 (при $\alpha = 0$) до 10^7 Hz (при $\alpha = 0.6$). Параметр β при уменьшении от 1 до 0.5 уширяет дисперсионную кривую в сторону больших частот от 10^2 до 10^4 Hz.

Аналогичные выводы можно сделать из анализа частотной дисперсии действительной части ε' .

Из сказанного следует вывод: введение дисперсионных параметров α и β отражает уширение дисперсионных кривых по частоте.

Связь функции распределения времен релаксации с дисперсионными параметрами α и β

Обобщенная формула частотной дисперсии диэлектрической проницаемости по отношению к уравнению (1) имеет вид [5]

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau_{HN}}. \quad (6)$$

Функция распределения времен релаксации для модели частотной дисперсии Гавриляка–Негами [5]

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \times \frac{(\tau/\tau_{HN})^{\beta(1-\alpha)} \sin(\beta\varphi)}{[(\tau/\tau_{HN})^{2(1-\alpha)} + 2(\tau/\tau_{HN})^{1-\alpha} \cos(\pi[1-\alpha]) + 1]^{\beta/2}}, \quad (7)$$

где

$$\varphi = \arctg \left[\frac{\sin(\pi[1-\alpha])}{(\tau/\tau_{HN}) + \cos(\pi[1-\alpha])} \right]. \quad (8)$$

В уравнениях (4) и (5) предполагается, что время релаксации τ_0 является единым и в модели Гавриляка–Негами как τ_{HN} .

Вид функции $g(\tau)$ при различных значениях параметра α представлен на рис. 2 [5]. Из рис. 2 видно, что увеличение параметра α снижает высоту максимума функции $g(\tau)$, смещает положение максимума по шкале (τ/τ_{HN}) в область меньших значений и уширяет спектр времен релаксации.

С позиции спектроскопического подхода необходимо проанализировать связь ширины спектральной функции, определяющей уширение $\Delta(\tau/\tau_{HN})$, на уровне $g_{\max}(\tau)/2$ с дисперсионными параметрами. На рис. 3 представлена зависимость $\lg \Delta(\tau/\tau_{HN})$ от α в областях высоких и низких частот, а так же их сумма.

Из проведенного анализа можно высказать предположение о том, что дисперсионные параметры α и β отражают уширение распределения по временам релаксации. Уширение функции распределения времен релаксации согласно соотношению $\tau = (1/2\nu_{rel}) \exp(\Delta E/kT)$ может быть связано с двумя причинами: первая — размытие собственных частот релаксаторов ν_{rel} и вторая — размытие энергии активации релаксаторов.

Экспериментальные результаты

В поисках экспериментальных фактов изменения параметров α мы обратились ко льду. Известно [6,7], что в монокристаллическом льду дисперсия диэлектрической проницаемости является дебаевской. При переходе к мерзлым дисперсным средам, когда ледяные пленки покрывают гранулы вещества, на границе гранула–лед следует ожидать изменения частоты осцилляторов и,

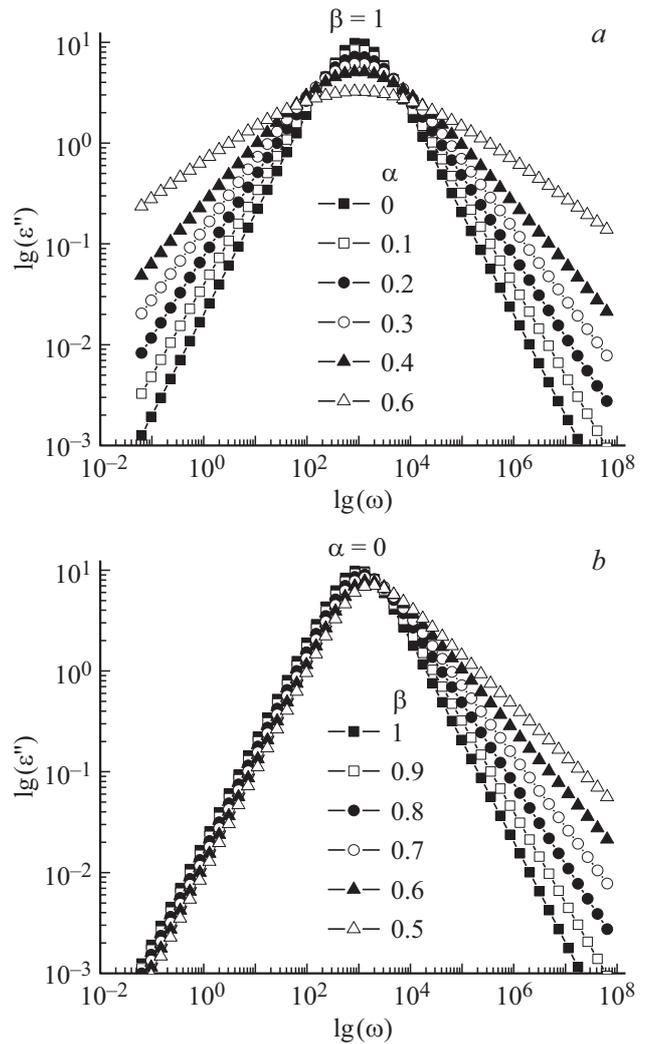


Рис. 1. Влияние параметров α при $\beta = 1$ (a) и β при $\alpha = 0$ (b) на частотную дисперсию мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 20$; $\tau_{HN} = 10^{-3}$ s).

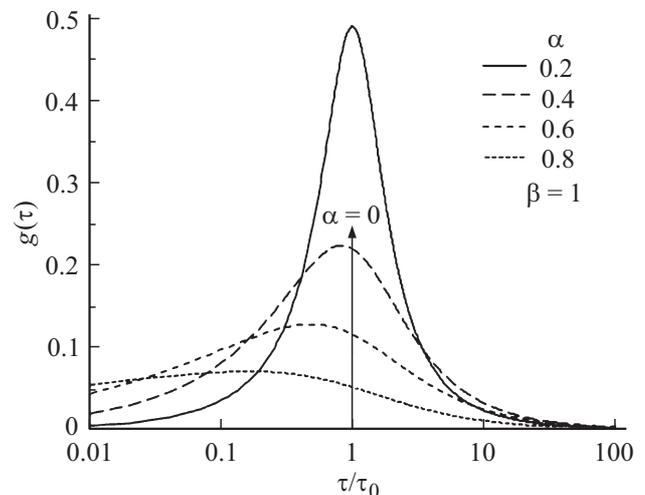


Рис. 2. Вид функции распределения $g(\tau) = f(\tau/\tau_{HN})$ при $\beta = 1$ и различных значениях параметра α [5].

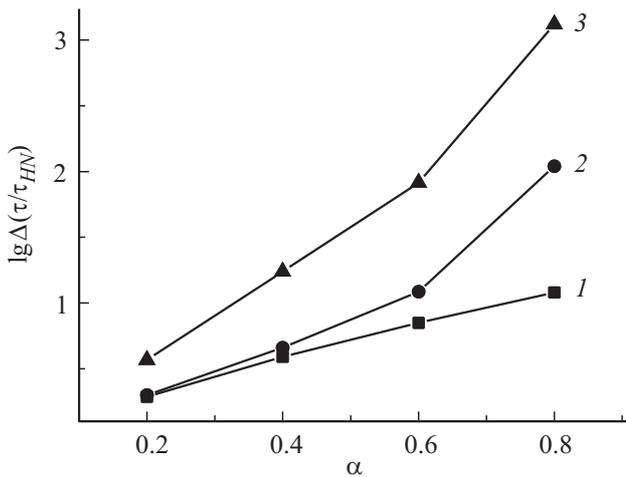


Рис. 3. Зависимость ширины функции распределения по времени релаксации от параметра α в областях высоких (1) и низких (2) частот, а также суммарной (3).

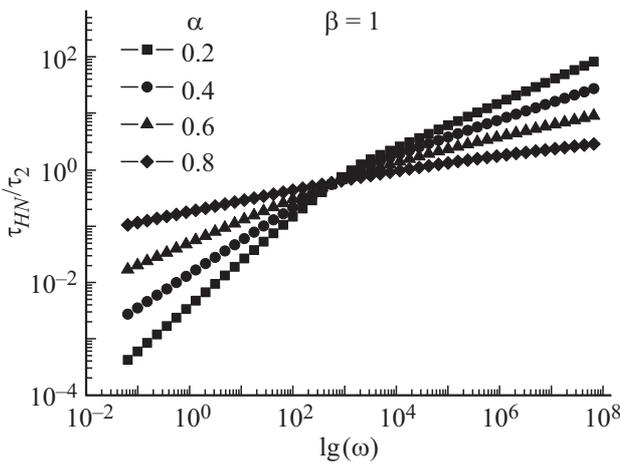


Рис. 4. Зависимость $\tau_{HN}/\tau = f(\omega)$ при $\beta = 1$ и различных значениях α .

следовательно, уширение ν_{rel} . Кроме этого, возникает и уширение в энергии активации по причине различия их на границе гранул льда и в объеме и при поликристалличности образцов. Исследование температурно-частотных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости мерзлой дисперсной среды на основе порошка кварца проводилась на диэлектрическом спектрометре ВДС Novocontrol Concept 80 в диапазоне температур $T = 133-273$ К и диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Hz. Обработка частотных зависимостей $\epsilon''_{rel} = \epsilon'' - (\sigma_0/\epsilon_0\omega)$ и ϵ' по программе, представленной в работе [8], позволила определить дисперсионные параметры α и β . В результате исследований в диапазоне влажностей от 3 до 13% получены значения $\alpha = 0.42 \pm 0.01$ и $\beta = 0.98 \pm 0.01$.

В работе [9] представлены исследования пленок из наночастиц Si, результаты свидетельствуют о выполнении модели Коул-Коула при $\alpha \sim 0.7$. При этом пред-

ставлена модель объяснения частотной зависимости проводимости $\sigma(\nu) = \sigma_s + A\nu^S$ при $S = 0.74$. Число же S оказалось связанным с фрактальной размерностью d_f : $S = d_f/2$. Это подтверждает утверждение о том, что параметр α связан с неупорядоченностью структуры вещества.

Частотная зависимость времени релаксации по модели Дебая

Соотношение Коула-Коула, как известно, справедливо в том случае, когда в веществе присутствуют одновременно несколько типов релаксаторов, каждый со своим временем релаксации. Этот факт может быть выявлен методом численного моделирования в дебаевском приближении. Будем полагать, что $\omega\tau = 1$, т.е. на частоте ω реагируют релаксаторы с $\tau = 1/\omega$, тогда в дебаевском приближении

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_{HN})^2} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\tau_{HN}/\tau)^2_\omega} \quad (9)$$

Из этого следует

$$\frac{\tau_{HN}}{\tau} = \sqrt{\frac{\epsilon_s - \epsilon'(\omega)}{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}} = \sqrt{\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon' - \epsilon_\infty} - 1} = f(\omega) \quad (10)$$

Выясним зависимость $\tau_{HN}/\tau = f(\omega)$ от α и β . Для выяснения этой зависимости проведем модельный расчет при $\tau_{HN} = 10^{-3}$ s, $\epsilon_\infty = 3$, $\epsilon_s = 13$ по модели Гавриляка-Негами

$$\frac{\tau_{HN}}{\tau} = \sqrt{\frac{r^{\beta/2}}{\cos(\beta\theta)} - 1} \quad \text{или} \quad \frac{\tau}{\tau_{HN}} = \left(\frac{r^{\beta/2}}{\cos(\beta\theta)} - 1 \right)^{-1/2} \quad (11)$$

где r и θ определяются по уравнениям (4) и (5).

Из рис. 4 следует, что τ_{HN}/τ имеет значение, близкое к 1 при $\omega = 1/\tau$ и в области $\tau_{HN}/\tau > 1$ (малые частоты) $(d \lg(\tau_{HN}/\tau)/d \lg \omega) = 1 - \alpha$. В области $\tau_{HN}/\tau \sim 1$ зависимость $\lg(\tau_{HN}/\tau)$ от $\lg \omega$ претерпевает излом и $(d \lg(\tau_{HN}/\tau)/d \lg \omega)$ становится близкой к $(1 - \alpha)(\beta/2)$.

Заметим, что поведение графиков может быть использовано для нахождения числовых значений дисперсионных параметров при введении в (10) экспериментальных значений ϵ' , ϵ_s и ϵ_∞ .

Величина τ , входящая в уравнение, является временем релаксации, усредняемым по ансамблю группы релаксаторов, представляемых в исследуемом материале. Ранее в работе [10] эти результаты были представлены нами в виде частотной зависимости времени релаксации, которая получалась расчетом τ в кваздебаевском приближении

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_s - \epsilon'}{\epsilon' - \epsilon_\infty}} \quad (12)$$

или

$$\tau_{HN} = \frac{1}{\omega} \frac{\epsilon''_{rel}}{\epsilon' - \epsilon_\infty} \quad (13)$$

Таким образом, во-первых, в дебаевском приближении переход к модели Гавриляка–Негами связан с появлением зависимости времени релаксации τ от частоты ω . Во-вторых, методом математического моделирования установлено, что $\lg(\tau_{HN}/\tau)$ является линейной функцией от $\lg(\omega)$, зависящей от параметров α и β . В-третьих, анализ зависимости $\lg(\tau_{HN}/\tau) = f(\lg(\omega))$ позволяет найти параметры α и β по тангенсу угла наклона. Точка перегиба на рис. 4 по оси $\lg(\omega)$ позволяет определить частоту ω' , соответствующую перегибу, и время релаксации $\tau_{HN} = (\omega')^{-1}$.

Заключение

Резюмируя, можно утверждать, что введение дисперсионных параметров α и β в распределениях диэлектрической проницаемости связано с ростом неупорядоченности в исследуемых материалах, что выражается, в частности, в зависимости α от фрактальной размерности, и не случайно, что распределение Гавриляка–Негами было введено для описания полимерных структур.

Кроме этого, можно сделать вывод, что неупорядоченность порождает размытие частот колебаний релаксаторов и в соответствии с уравнением $\tau = (1/2\nu_{rel}) \exp(\Delta E/kT)$ проявляется в размытии времени релаксации.

Введение дисперсионных параметров α и β осуществляется во имя спасения единого времени релаксации. Обработка экспериментальных результатов возможна по дебаевской модели, но с добавлением исследования зависимости дебаевского времени релаксации от частоты электрического поля.

Список литературы

- [1] Debye P. Polar Molecules: Wisconsin Lectures. NY.: Chemical Catalog Co., 1929; Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 241 с.
- [2] Cole K.S., Cole R.H. // J. Phys. Chem. 1941. V. 9. P. 341.
- [3] Davidson D.W., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1484.
- [4] Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 14. P. 99.
- [5] Ramos A., Pezzin S.H., Farias H.D., Becker D., Bello R.H. // Physica B. 2016. V. 499. P. 57.
doi 10.1016/j.physb.2016.07.016
- [6] Тонконогов М.П. // УФН. 1998. Т. 168. С. 29.
- [7] Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. NY.: Oxford University Press, 2006. 373 p.
- [8] Волков А.С., Копосов Г.Д., Перфильев Р.О., Тягунин А.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 206.
doi 10.21883/OS.2018.02.45525.200-17
- [9] Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Аслант А.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроль. М.: Физматлит, 2011. 647 с.
- [10] Volkov A.S., Korosov G.D., Tyagunin A.V. // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2015. V. 10. P. 7929.