

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ВРЕМЕНИ ДЛЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ, ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ЗАКОНАМ ДЭВИДСОНА – КОУЛА И ГАВРИЛЬЯКА – НЕГАМИ

Статья посвящена разработке способов описания релаксационных диэлектрических спектров. Найден способ определения постоянной времени при описании диэлектрических спектров, подчиняющихся распределениям Дэвидсона – Коула и Гаврильяка – Негами. Получены оригинальные формулы, для определения постоянной времени указанных распределений. Показано, что способ применим для описания практических спектров и обеспечивает достаточно высокую точность.

Ключевые слова: релаксационная поляризация, постоянная времени, Дэвидсон – Коул, Гаврильяк – Негами.

DETERMINING THE TIME CONSTANT FOR RELAXATION SPECTRA, OBEYING THE LAWS OF THE DAVIDSON – COLE AND HAVRILIAK – NEGAMI

The paper is devoted the technique of the relaxation dielectric spectra description development. The method of finding of the relaxation time constant for distributions Davidson – Cole, and Havriliak – Negami is worked out. The original formulas for the time constant determination are obtained. It is shown that the method allows to describe practical relaxation spectra with sufficient accuracy.

Key words: relaxation polarization, time constant, Davidson – Cole, Havriliak – Negami.

В настоящее время для описания релаксационных диэлектрических спектров применяются ряд хорошо известных спектральных формул [1,2]. Наиболее известна формула Дебая [3]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\tau\omega}, \quad (1)$$

здесь $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость; ω – круговая частота; τ – постоянная времени или время релаксации; ε_s и ε_∞ проницаемость при $\omega=0$ и $\omega \gg 1/\tau$ соответственно; i – мнимая единица. Для описания релаксационных спектров, близким к дебаевским, различными авторами был предложен ряд эмпирических формул. Для спектров с симметричным пиком поглощения К. Коул и Р. Коул (КК) предложена формула [4]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\tau\omega)^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где α – параметр релаксации, зависящий от материала и температуры ($1 > \alpha \geq 0$). Эта формула позволяет описать спектры многих жидкостей и некоторых полимеров [5], которые имеют симметричный пик поглощения и более широкую по сравнению с дебаевской область дисперсии. У стекол встречаются спектры, подобные распределению КК, но с несимметричным пиком поглощения. Для их описания Дэвидсон и Коул (ДК) [6] предложили следующую формулу:

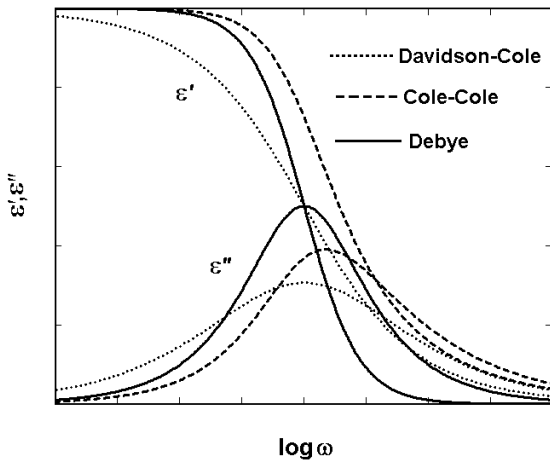
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\tau\omega)^{1-\beta}}, \quad (3)$$

здесь β – коэффициент, зависящий от свойств материала и температуры ($1 > \beta \geq 0$). Гаврильяк и Негами (ГН) [7] объединили уравнения (2) и (3) и получили следующую формулу:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\tau\omega)^{1-\alpha})^{1-\beta}}. \quad (4)$$

Очевидно, что равенства (2)-(4) – это модифицированные формулы Дебая и получены подгонкой этой формулы под эксперимент.

Приведенные выше соотношения (1)-(4) являются эмпирическими. Несмотря на то, что эти формулы применяются очень широко во многих отраслях науки и техники в течение длительного времени, природу релаксации дебаевского типа они не объясняют, физический смысл коэффициентов α и β неизвестен.



Графики формул (1)-(3) показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что для дебаевской функции и распределения КК максимум пика поглощения находится в точке $\omega_m = 1/\tau$. Пик поглощения функции ДК имеет правую асимметрию, максимум пика смещен в область высоких частот. Как следует из сказанного, график для функции (4) обладает одновременно свойствами функций КК и ДК, т.е. эта функция имеет более широкую область дисперсии по сравнению с ДК, пик поглощения скошен вправо, максимальная частота также смещена относительно дебаевского пика в область высоких частот.

Рис. 1. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости в зависимости от логарифма угловой частоты для распределений: Дебая – сплошная линия; ДК – пунктир; КК –

штрихпунктир. Экспериментальной и расчетной кривых. Параметры распределений α и β обычно определяют методом подгонки, с помощью цифровой минимизации, графическим методом, приведенным в работе [8]. Настоящая работа посвящена нахождению способа определения постоянной времени по известной ω_m .

Рассмотрим распределение ДК (3). Для определения τ необходимо найти соотношение, связывающее эту величину с ω_m . Очевидно, что в точке максимума пика поглощения величины τ и ω_m одновременно входят в выражение (3). Решим экстремальную задачу для мнимой части функции ДК, для чего представим формулу (3) в экспоненциальной форме [9]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{e^{-ib\varphi}}{(1 + \tau^2 \omega^2)^{b/2}}. \quad (5)$$

Здесь для удобства введено обозначение $b = (1 - \beta)$; φ – фаза функции Дебая, определяемая выражением:

$$\varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \arctg(\omega \cdot \tau), \quad (6)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части проницаемости соответственно. Используя формулу Муавра [9], находим мнимую часть выражения (5):

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \cdot \tau \cdot \sin(b \cdot \varphi)}{(1 + \tau^2 \omega^2)^{b/2}}. \quad (7)$$

Далее находим экстремум для этого выражения и получаем следующее уравнение:

$$\omega_m \tau - ctg(b \cdot \varphi(\omega_m)) = 0. \quad (8)$$

Явного решения это уравнение не имеет, но его можно решить цифровыми методами и найти искомую величину τ .

Выражение, связывающее ω_m и τ для распределения ГН, находим, используя изложенный выше алгоритм. Мнимая часть формулы (4) имеет вид:

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega \cdot \tau)^a \cdot \sin\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right) \cdot \sin(b \cdot \varphi)}{\left(1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^a \cdot \cos\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right) + (\tau \omega)^{2a}\right)^{b/2}}. \quad (9)$$

Здесь также введено обозначение $a=(1-\alpha)$, фаза определяется выражением:

$$\varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \arctg \left(\frac{(\omega \cdot \tau)^a \cdot \sin\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right)}{1 + (\omega \cdot \tau)^a \cdot \cos\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right)} \right). \quad (10)$$

Решение экстремальной задачи дает следующее уравнение:

$$b \cdot \varphi(\omega_m) - \arctg \left(\frac{\sin\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right)}{\cos\left(\frac{a \cdot \pi}{2}\right) + (\omega_m \cdot \tau)^a} \right) = 0 \quad (11)$$

Отсюда может быть определена величина τ .

Для иллюстрации полученных результатов определим параметры реальных диэлектрических спектров. Применим предложенный выше метод для анализа спектров мнимой части диэлектрической проницаемости глицерина при различных температурах, полученных в работе [10]. Графики приведены на рис. 2. Следует учитывать, что на рисунке показана зависимость проницаемости от логарифма частоты. Моделирование графиков методом цифровой минимизации показывает, что спектры подчиняются закону ДК с точностью не хуже 3%.

По рис. 2 определяем ω_m , параметр β определяем с помощью графического метода [8].

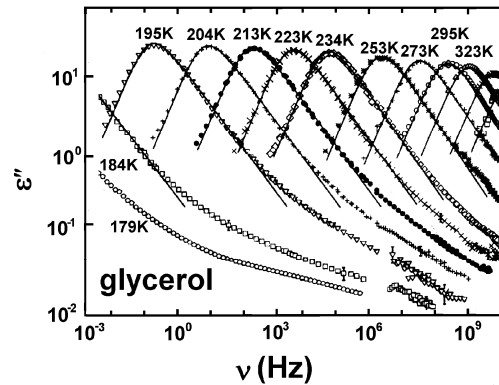


Рис. 2. Спектры диэлектрических потерь глицерина, измеренные при различных температурах.

Результаты определения величин β и ω_m приведены в табл. 1; заметим, что это значения круговой частоты, на рис. 2 используется линейная частота. При расчетах переход к логарифму круговой частоты можно осуществить по простой формуле:

$$\log(\omega) = \log(\nu) + \log(2\pi). \quad (12)$$

Также в таблице приведены результаты вычисления постоянной времени по формулам (6) и (8) для различных температур. Моделирование спектров глицерина с помощью формулы (3) и вычисленных значений τ показывает, что расчетные кривые совпадают с экспериментальными кривыми с точностью не хуже 4%.

Таблица 1

Параметры спектров, показанных на рис. 2

| | | | | | |
|------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T, K | 204 | 213 | 223 | 234 | 253 |
| $\log(\omega_m)$ | 1,69 | 3,04 | 4,3 | 5,45 | 7,1 |
| β | 0,43 | 0,42 | 0,41 | 0,32 | 0,31 |
| τ , с. | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,37 \cdot 10^{-3}$ | $7,53 \cdot 10^{-5}$ | $4,83 \cdot 10^{-6}$ | $1,07 \cdot 10^{-7}$ |

Для иллюстрации применения формул (10) и (11) рассмотрим спектры мнимой части диэлектрической проницаемости полистирена, измеренных при различных давлениях, полученных авторами работы [11]. Графики приведены на рис. 3.

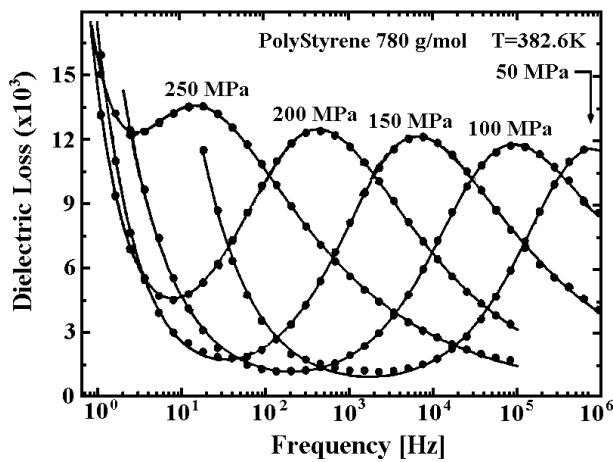


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от частоты для низкомолекулярного полистирена при температуре 382.6 К и различных давлениях.

значения с точностью не хуже 3%.

Цифровая минимизация показывает, что спектры подчиняются закону ГН с точностью не хуже 3%. Анализ проведем для пиков 200 МПа и 150 МПа. Величины ω_m определяем непосредственно по графику, для определения параметров α и β используем графический метод [8], результаты измерения – в табл. 2.

Расчетные значения τ , приведенные в таблице, получены с помощью формул (10), (11). Цифровая минимизация к зависимости (4) показывает, что вычисленные значения постоянной времени совпадают с практическими

Таблица 2

Расчетные параметры спектров, показанных на рис. 3

| Давление | Параметр | | | |
|----------|----------|---------|-------------|----------------------|
| | α | β | $\log(f_m)$ | τ |
| 200 МПа | 0,37 | 0,34 | 2,66 | $6,38 \cdot 10^{-4}$ |
| 150 МПа | 0,32 | 0,54 | 3,82 | $5,2 \cdot 10^{-5}$ |

Таким образом, найден способ определения постоянной времени для практических спектров, подчиняющихся законам ДК и ГН. Показано, что способ применим для описания экспериментальных спектров и обеспечивает достаточно высокую точность.

1. Böttcher, C., Bordewijk, P. Theory of electric polarization. – Amsterdam: Elsevier, 1992.
2. Raju, G.G.. Dielectrics in electric fields. – N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 2003.
3. Debye, P. Polar Molecules. – Chemical Catalog. N.Y., 1929.
4. Cole, K.S., Cole, R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. // J. Phys. Chem. – 1941. – V. 9. – P. 341-351.
5. Ngai, K.L., Jonscher, A.K., White, C.T. On the origin of the universal dielectric response in condensed matter // Nature. – 1979. – V. 227. – P. 185-189.
6. Davidson, D.W., Cole, R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and *n*-propanol // J. Chem. Physics. – 1951. – V. 19. – P. 1484-1490.

7. Havriliak, S., Negami, S. A complex plane analysis of α -dispersion in some polymer systems // J. Polym. sci. C. – 1966. – V. 14. – P. 99-117.
8. Lukichev, A.A. Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis // J. of non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358. – P. 447-453.
9. Бронштейн, И.Н., Семендяев, К.А. Справочник по математике. – М.: Наука, 1980.
10. Lunkenheimer, P., Loidl, A. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing // J. of non-crystalline solids. – 2002. – V. 284. – P. 205-219.
11. Schwatz, G.A., Colmenero, J., Algeria, A. Dielectric study of the segmental relaxation of low and high molecular weight polystyrenes under hydrostatic pressure // J. of non-crystalline solids. – 2007. – V. 353. – P. 4298-4302.