

УНИВЕРСАЛЬНАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ТИПА ГАВРИЛЬЯКА-НЕГАМИ

© 2013 А.А. Лукичёв

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Поступила в редакцию 14.06.2012

В настоящей работе предлагаются универсальные спектральные функции для описания релаксационных спектров дебаевского типа и типа Гаврильяка-Негами. Формулы получены введением дополнительных коэффициентов в уравнения Дебая и Гаврильяка-Негами. Получен ряд выражений связывающих параметры спектра и введённые коэффициенты, что позволяет описывать экспериментальные спектры с высокой точностью. Предложенные формулы значительно расширяют ряд описываемых релаксационных спектров и дают возможность прояснить природу релаксационной поляризации. Ключевые слова: диэлектрики, релаксационная поляризация, формула Дебая, формула Гаврильяка-Негами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что 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. Для описания релаксационных спектров, близким к дебаевским, различными авторами был предложен ряд эмпирических формул. Для спектров с симметричным пиком поглощения братья Коул предложили формулу [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 область дисперсии по сравнению с дебаевской. У стёкол встречаются спектры, подобные релаксационным спектрам Коула-Коула (КК), но с несимметричным пиком поглощения. Для их описания Дэвидсон и Коул (ДК) [6] предложили следующую формулу:

*Лукичёв Александр Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения.
E-mail: lukichevaa@mail.ru*

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

здесь β – коэффициент, также 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 этих формул под эксперимент. Графики формул (1)-(4) показаны на рис 1. Существуют и другие эмпирические формулы для описания релаксационных спектров [2].

Приведённые выше формулы (1)-(4) являются эмпирическими. Не смотря на то, что эти формулы применяются очень широко во многих отраслях науки и техники в течение длительного

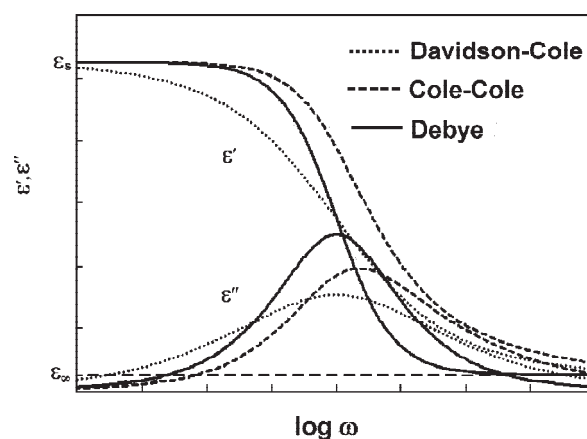


Рис. 1. Зависимость действительной и мнимой части проницаемости от логарифмической частоты по формулам (1)-(3)

времени, природу релаксации дебаевского типа они не объясняют, физический смысл коэффициентов α и β неизвестен. На практике диэлектрическая проницаемость очень немногих материалов может быть описана с помощью уравнения (1). Эта формула применима только для слабых растворов полярных жидкостей в неполярных растворителях и воды [5]. Формулы (2)-(4) также имеют ограниченную область применения. Как показала практика, имеется не так много веществ, спектры которых точно описываются этими формулами. Для большинства веществ совпадение не столько качественное, сколько количественное.

В настоящей работе предлагаются спектральные формулы, позволяющие повысить точность описания и расширить круг описываемых релаксационных спектров.

2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ШИРИНЫ ОБЛАСТИ ДИСПЕРСИИ

Основными параметрами спектра, которые могут быть выражены через числовые коэффициенты, это амплитуда, ширина области дисперсии или ширина пика поглощения и симметрия спектра. Для того, чтобы найти количественные показатели ширины пика поглощения и симметрии спектра применим метод, предложенный в [8].

Поскольку диэлектрические спектры представлены в логарифмическом масштабе по оси частот, введём новую переменную

$$w = \log \omega \quad (5)$$

и преобразуем формулу (1) к виду:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i \cdot 10^{\log \omega} \cdot \tau} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i \cdot 10^w \cdot \tau} \quad (6)$$

Переменная w позволяет определять ширину спектра в логарифмических единицах. Очевидно, что функции (1)-(4) могут быть преобразованы аналогичным образом.

Из рис. 1 видно, что на боковых образующих пиков поглощения функций (1) – (4) имеются точки перегиба и квазилинейные участки в окрестностях этих точек. На рис. 2 показана мнимая часть функции Дебая с проведёнными к ней касательными в точках перегиба. Отрезки Δw_1 и Δw_2 , между точками пересечения касательных с осью частоты, w_1 , w_2 , и точкой w_m (рис. 2) могут быть использованы как количественные показатели ширины пика поглощения и области дисперсии, а так же симметрии пика. Поскольку шкала по оси частот логарифмическая, то величина отрезков не зависит от абсолютного значения частоты и определяется только формой кривой. Для функции Дебая выполняется равенство $\Delta w_1 = \Delta w_2 = 1$. Очевидно, что признаком функции Коула-Коула является соотношение

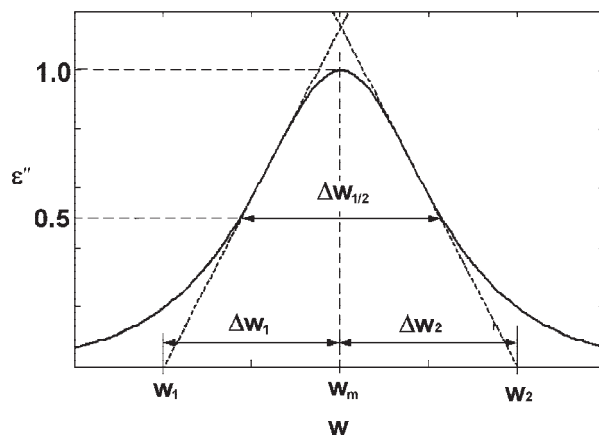


Рис. 2. Функция Дебая (сплошная линия), касательные к точкам перегиба (пунктир)

$\Delta w_2 / \Delta w_1 = 1$, для функций Дэвидсона-Коула и Гаврильяка-Негами $\Delta w_2 / \Delta w_1 > 1$.

3. ФОРМУЛА ДЛЯ ОПИСАНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Для того, чтобы сделать формулу Коула-Коула более универсальной представим выражение (2) в следующем виде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i^a (\omega \cdot \tau^c)^b} \quad (7)$$

Здесь a , b , c – некоторые коэффициенты зависящие от свойств материала и температуры, в общем случае $a \neq b \neq c$. Для описания спектра с помощью формулы (7) необходимо определить четыре неизвестных параметра a , b , c , τ .

Рассмотрим по отдельности влияние каждого из коэффициентов a , b , c на форму спектра. На рис. 3 показаны графики действительной и мнимой частей функции (7) для различных значений коэффициентов a , b и c . Из рисунка видно, что коэффициент a (рис. 3а) существенно влияет на амплитуду пика поглощения и незначительно на ширину области дисперсии спектра. С уменьшением a амплитуда пика уменьшается, область дисперсии потерь становится шире. Коэффициент b (рис. 3б) влияет только на ширину области дисперсии спектра. Коэффициент c (рис. 3с) влияет только на положение максимума пика поглощения ω_m . Таким образом, в формуле (7) каждый коэффициент отвечает за определённую трансформацию спектра. Можно предположить, что различные трансформации спектра обусловлены различными физическими механизмами. То есть исследование поведения коэффициентов a , b , c открывает возможность определить для определения физической природы этих трансформаций и природы релаксационной поляризации в целом.

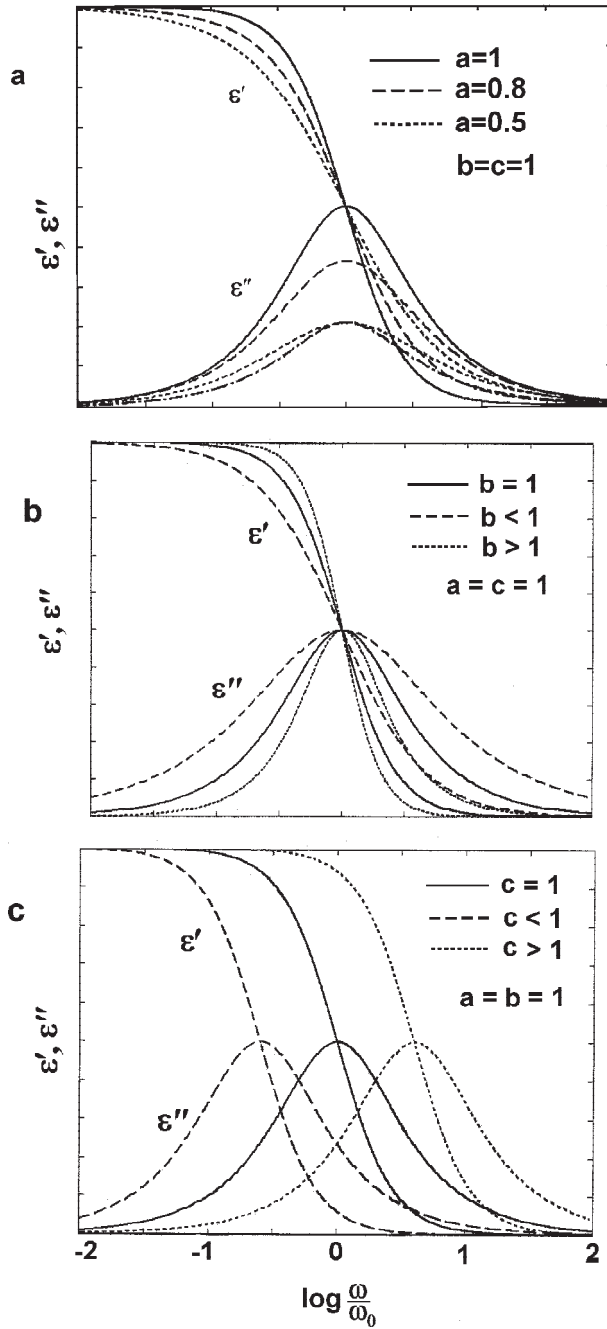


Рис. 3. Графики действительной и мнимой частей функции (5).

a: a - var, $b=c=1$; **b:** b - var, $a=c=1$; **c:** c -var, $a=b=1$

Используя метод, описанный в разделе 2, найдём связь коэффициентов a , b , c с величиной характеристических отрезков.

3.1. Определение коэффициента a

Поскольку на амплитуду влияют только коэффициент a , здесь будем считать $b=c=1$. Из рисунка 3а видно, что с уменьшением a , ($1 \geq a > 0$) уменьшается амплитуда пика поглощения и незначительно увеличивается ширина области дисперсии. Для того, чтобы показать уширение, вместе с пиком $a=0.5$ на рисунке штрихпунктирной линией показан де-

баевский пик поглощения с нормированной амплитудой. В качестве показателя изменения амплитуды можно использовать отношение $\varepsilon_m'' / (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$. Так как низкочастотная часть практических спектров часто искажена, это делает затруднительным определение величины ε_s , поэтому удобнее использовать отношение действительной и мнимой частей на частоте максимума пика поглощения ω_m : $\varepsilon_m'' / (\varepsilon_m'(\omega_m) - \varepsilon_\infty)$. Для функции Дебая ($a=1$) $\varepsilon_m'' / (\varepsilon_m'(\omega_m) - \varepsilon_\infty) = 1$, при $a < 1$ это отношение уменьшается вместе с a (рис. 3а).

Для определения a может быть использовано выражение, полученное в [8]:

$$a = \frac{4}{\pi} \arctg \left(\frac{\varepsilon_m''}{(\varepsilon_m'(\omega_m) - \varepsilon_\infty)} \right) = \frac{4}{\pi} \arctg(\varphi_m). \quad (8)$$

Физический смысл угла φ_m – фаза колебаний на частоте ω_m . Из (8) следует, что фаза связана с коэффициентом a простым соотношением

$$\varphi_m = \frac{\pi}{4} a. \quad (9)$$

Заметим, что формулы (8) и (9) применимы только в случае, если действительная и мнимая части экспериментального спектра подчиняются формуле (6) и коэффициент a для них одинаков. На практике это наблюдается не всегда.

3.2. Определение коэффициента b

Как видно из рис. 3б, от коэффициента b зависит ширина области дисперсии, при $b > 1$ ширина больше дебаевской, при $b < 1$ меньше. Дополнительная сложность при определении коэффициента b возникает из-за того, что ширина спектра также зависит от a . Причём уширение, вносимое коэффициентом a , зависит и от величины коэффициента b .

Рассмотрим зависимость ширины области дисперсии от a . Поскольку ширина спектра не зависит от c здесь считаем $c=1$. Используя формулу Муавра находим мнимую часть функции (6):

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot (\omega \cdot \tau)^b \cdot S}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^b \cdot C + (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot b}}. \quad (10)$$

Для того, чтобы сделать формулы более компактными, здесь и далее используем обозначения: $S = \sin(a \cdot \pi / 2)$, $C = \cos(a \cdot \pi / 2)$. Используя условие максимума пика поглощения $\omega_m = 1/\tau$, находим амплитуду пика и находим полуширину пика для логарифмического масштаба, используя переменную (5):

$$\Delta \omega_{1/2} = \log(\omega_2(a, b)) - \log(\omega_1(a, b)), \quad (11)$$

где $\omega_1(a, b)$ и $\omega_2(a, b)$ частоты соответствующие полувысоте на левом и правом склонах пика:

$$\omega_{1,2}(a,b) = \frac{1}{\tau} \cdot \left[2 + C \pm \sqrt{(2+C)^2 - 1} \right] \frac{1}{b}. \quad (12)$$

Очевидно, что характеристические отрезки для функции Дебая пропорциональны полуширине. Поскольку полуширина функции Дебая по логарифмической шкале равна 1.144 [9] и $\Delta\omega_1 = 1$ [8], то

$$\Delta\omega_1 = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{1.144}. \quad (13)$$

Несложно показать, что это соотношение выполняется и для функции КК. Из (12) и (13) следует, что

$$\Delta\omega_1(a,b) = -\frac{1}{0.572 \cdot b} \log \left(2 + C - \left((2+C)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (14)$$

откуда

$$\Delta\omega_1(a,b) = \frac{1}{b} \cdot \Delta\omega_1(a), \quad (15)$$

здесь $\Delta\omega_1(a,b)$ характеристический отрезок, зависящий от a и b , $\Delta\omega_1(a)$ зависящий только от a .

Из (14) следует

$$b = \frac{\Delta\omega_{1/2}(a)}{\Delta\omega_{1/2}(a,b)} = \frac{\Delta\omega_1(a)}{\Delta\omega_1(a,b)} \approx \frac{1}{\Delta\omega_1(a,b)}. \quad (16)$$

Если $a \approx 1$, то коэффициент b обратно пропорционален величине характеристического отрезка.

В случае, если имеется только мнимая часть спектра, коэффициент b можно определить, принимая $a=1$. Это позволит адекватно воспроизвести спектральную кривую, но, информация об амплитудном множителе будет потеряна.

3.3. Определение коэффициента c

Рассмотрим множитель τ^c . Изменение этого множителя приводит к смещению максимума пика поглощения, при этом ни амплитуда, ни ширина области дисперсии, ни форма спектра не изменяются. В качестве исходного значения постоянной времени τ_0 ($c=1$) можно выбрать любое значение, например, соответствующее начальной температуре эксперимента. Если $c > 1$ происходит сдвиг спектра в область высоких частот, если $c < 1$, спектр сдвигается в область низких частот. Условие экстремума мнимой части формулы (6) определяется также как и для формулы Дебая $\omega_m = 1/\tau^c$, откуда:

$$c = \frac{\log \tau_0^c}{\log \tau_0}. \quad (17)$$

Таким образом, для спектральной формулы (6) от коэффициента a зависит амплитуда пика поглощения и незначительно ширина области дисперсии, от коэффициента b зависит только ширина, от коэффициента c зависит положение максимума пика поглощения. Эти коэффициенты могут быть определены через параметры экспериментального спектра, с помощью простых выражений (8), (16), (17). Изучение изменения коэффициентов в зависимости от внешних условий позволит приблизиться к определению механизмов релаксации. Поскольку в формуле (6) каждый коэффициент отвечает за определённую трансформацию спектра, то можно предположить, что каждый коэффициент отражает влияние определённого физического процесса. Это может стать отправной точкой для определения физического смысла этих коэффициентов.

4. ОПИСАНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СПЕКТРОВ ТИПА ГАВРИЛЬЯКА-НЕГАМИ

Следуя той же логике, добавим коэффициент d в формулу (6) и получим следующее выражение:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i^a (\omega \cdot \tau^c)^b)^d}. \quad (18)$$

Эта формула позволяет описывать несимметричные спектры типа ГН. Как следует из рис. 1, коэффициент d влияет на симметрию пика поглощения. Для описания спектра с помощью формулы (18) необходимо определить пять неизвестных параметров a, b, c, d, τ . Коэффициент c , также как и для распределения (6), является относительным и влияет только на величину ω_m , поэтому здесь будем считать $c=1$. Недостатком формулы (18) является то, что коэффициент d влияет сразу на все параметры спектра, амплитуду, ширину области дисперсии и ω_m .

Найти в явном виде аналитические выражения для коэффициентов a, b, d, τ в этом случае сложно, поэтому далее будем использовать цифровые методы.

Чтобы найти коэффициент d вводим следующее упрощение. Поскольку зависимость величины ω_m , амплитуды и ширины спектра от коэффициента d существенно слабее, чем от коэффициентов a и b , будем считать, что от d зависит только асимметрия пика поглощения.

Введём коэффициент асимметрии $s = \Delta\omega_2 / \Delta\omega_1$, и находим функцию $d=f(s)$:

$$d = -0.11 + \frac{0.6}{s - 0.465}. \quad (19)$$

При $1 \leq a/0.6$ эта формула позволяет опреде-

лить коэффициент d с точностью не хуже $\pm 1\%$, при $a < 0.6$ формула даёт завышенные значения, с точностью $+20\%(1-d)\%$. Заметим, что в предыдущей работе [8] использовался коэффициент асимметрии обратный применённому выше $s = \Delta w_1 / \Delta w_2$. Но, как показала практика, коэффициент вида $s = \Delta w_2 / \Delta w_1$ более удобен.

Как показывает цифровое моделирование, коэффициент s не зависит от b . Воспользуемся этим обстоятельством. Цифровыми методами находим формулу для определения a :

$$a = \frac{1}{0.696 - 0.614 \cdot d} \cdot \sqrt{s - 0.69 + \frac{0.33}{d + 0.048}}. \quad (20)$$

Если известно точное значение d , эта формула позволяет определить a с точностью не хуже 1%. Формула (19) при $a < 0.5$ даёт значительную погрешность при определении d , что снижает точность определения a по формуле (20). Чтобы увеличить точность, воспользуемся следующим приёмом. Из (20) находим коэффициент асимметрии $s' = f(a, d)$:

$$s' = 0.69 + \frac{0.33}{d + 0.048} + (0.696 - 0.614 \cdot d)^2 \cdot a^2. \quad (21)$$

Если величина $s' \neq s$, корректируем d , вычисленное по (19), в сторону понижения. Далее опять вычисляем a по (20) и s по (21). Эту процедуру повторяем пока вычисленный коэффициент s не совпадёт с экспериментальным значением. При выполнении этой процедуры следует учитывать, что при $a \gg 1$ коэффициент асимметрии (21) не зависит от согласованного изменения коэффициентов a и d по указанной выше процедуре. В этом случае, изменяя d необходимо добиться, чтобы $a = 1$.

Для того, чтобы найти коэффициент b цифровыми методами находим зависимость характеристических отрезков от параметров a и d при $b = 1$:

$$\Delta w_{1,2}(a, d) = 0.857 + 0.315 \cdot (1 - a^2) + \frac{0.1817 - 0.022 \cdot a}{d + 0.115}. \quad (22)$$

Точность аппроксимации для этой формулы не хуже $\pm 1\%$ в диапазоне $1 \geq a \geq 0.3$; $1 \geq d \geq 0.3$.

Далее определяем коэффициент b так же как и для распределения (6), по формуле, аналогичной (16):

$$b = \frac{\Delta w_1(a, d)}{\Delta w_1} = \frac{\Delta w_2(a, d)}{\Delta w_2}, \quad (23)$$

здесь Δw_1 и Δw_2 - измеренные отрезки, $\Delta w_1(a, d)$ и $\Delta w_2(a, d)$ - вычисленные по (22).

Если для распределения (6) постоянная времени может быть легко определена если известна ω_m , то для (18) равенство $\tau = 1/\omega_m$ не выполняется. Влиянием коэффициента d на величину ω_m значительно и пренебречь им нельзя.

Для определения постоянной времени найдём условие экстремума для мнимой части функции (18). Используя формулу Муавра, представим эту функцию в виде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left(1 + (\omega \cdot \tau)^b \cdot C + i \cdot (\omega \cdot \tau)^b \cdot S\right)^d}. \quad (24)$$

Преобразуем выражение к виду:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_s + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot (\cos(d \cdot \varphi) + i \cdot \sin(d \cdot \varphi))}{\left(\left(1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^b \cdot C\right)^2 + (\omega \tau)^{2 \cdot b} \cdot S^2\right)^{\frac{d}{2}}}. \quad (25)$$

здесь φ - фаза, определяемая выражением:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{(\omega \cdot \tau)^b \cdot S}{1 + (\omega \cdot \tau)^b \cdot C}\right), \quad (26)$$

и далее находим мнимую часть выражения (25):

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \sin(d \cdot \varphi)}{\left(1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^b \cdot C + (\omega \tau)^{2 \cdot b} \cdot S^2\right)^{d/2}}. \quad (27)$$

Решение экстремальной задачи для этой функции приводит к трансцендентному уравнению:

$$d \cdot \varphi(\omega_m) - \arctg\left(\frac{S}{C + (\omega_m \cdot \tau)^b}\right) = 0. \quad (28)$$

Явного решения это уравнение не имеет. Если ω_m известно из эксперимента, решение этого уравнения цифровыми методами даёт значение τ . С помощью этого уравнения можно решить и обратную задачу нахождения ω_m при известном τ .

Таким образом, полученные выше выражения (18)-(28) позволяют достаточно точно описать релаксационные спектры с несимметричными пиками поглощения.

В практике диэлектротрии часто измеряется только пик потерь, как наиболее информативная часть спектра. Но в этом случае теряется информация об амплитудном множителе $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$. Для того, чтобы определить амплитудный множитель найдём функцию, показывающую зависимость амплитуды пика от коэффициентов a и d для пика с нормированной амплитудой $((\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) = 1)$

$$\varepsilon_m''(a, d) = \frac{0.5 \cdot d + 0.0085}{d \cdot \left(\frac{1.134 - 0.53 \cdot a}{a + 0.03}\right) + \frac{0.45}{a + 0.02}}. \quad (29)$$

Далее легко определить амплитудный множитель:

$$(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) = \frac{\varepsilon_m''}{\varepsilon_m''(a, d)}. \quad (30)$$

Здесь ε_m'' – измеренное значение амплитуды пика. Эта формула позволяет определять множитель с погрешностью не хуже 3% в диапазоне $a > 0.3, d > 0.3$.

5. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СПЕКТРА

Применим полученные формулы для моделирования реальных диэлектрических спектров. На рис. 4 показана зависимость $\varepsilon''(f)$ для смеси 1,2пропенодианол (12DPO) и 1,2пропандиамин (12DPA) [10]. Это типичный асимметричный спектр, характерный для полимеров и стёкол [5]. Диаграмма Коула-Коула для этого материала представляет собой скошенную вправо дугу. Можно предположить, что этот спектр подчиняется закону ГН.

Измерение параметров спектров на рис. 4 даёт: для пика 100 mol.% - $\Delta\omega_1 = 0.9, \Delta\omega_2 = 1.31, s = 1.46, \log(f_m) = 8.5, \varepsilon_m'' = 8.5$; Выполняется условие $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_1$, и в то же время $\Delta\omega_1 < 1$. Таким образом, левая часть спектра ($\omega < \omega_m$) не подчиняется ни одному из законов (1)-(4), правая часть ($\omega > \omega_m$) может быть описана законом КК.

Поскольку $s > 1$ для описания спектра применим формулу (18). Коэффициент d определяем по формуле (19), далее по формуле (20) находим a . Для того, чтобы найти b вычисляем $\Delta\omega_1(a, d)$ и $\Delta\omega_2(a, d)$ по формуле (22), и далее находим коэффициент b используя (23). Значение τ находим решая уравнение (28), вместо ω_m подставляем величину $2\pi f_m$. Далее, используя выражения (29), (30) определяем значение амплитудного множителя. Результаты вычислений приведены в таблице.

Видно, что коэффициент $b > 1$. В этом случае формула (18) применима для моделирования только мнимой части спектра. Также видно, что коэффициент $b(\Delta\omega_1(a, d)) \neq b(\Delta\omega_2(a, d))$. Графические построения показывают, что $b(\Delta\omega_2(a, d))$ даёт большую точность по сравнению с $b(\Delta\omega_1(a, d))$. Возможно, это связано с тем, что из-за большей абсолютной величины отрезка $\Delta\omega_2$ выше точность его определения.

На рис. 4 сплошная кривая вычислена по формуле (18) с использованием данных из таблицы и коэффициента $b(\Delta\omega_2(a, d))$. Видно, что получено достаточно хорошее совпадение с экспериментом. Пунктиром показана кривая, вычисленная по формуле ГН (4), коэффициенты α и β определялись методом минимизации при неизменной амплитуде. Как следует из рисунка, для формулы (4) погрешность на спадах кривой составляет $\approx 10-30\%$.

В последнем столбце таблицы приведено отклонение расчётных значений от полученных

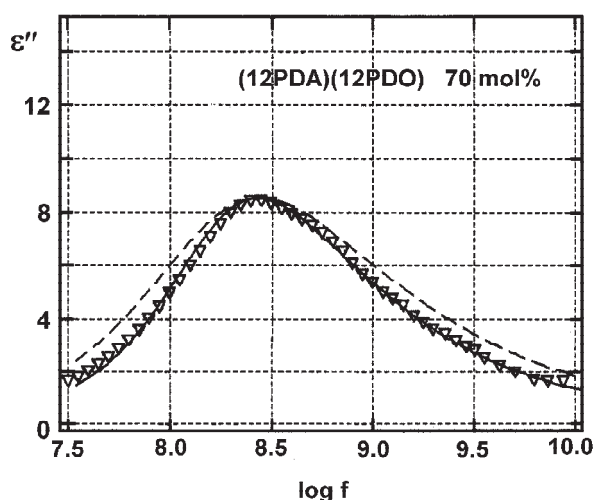


Рис. 4. ∇ – мнимая часть проницаемости смеси 12DPO и 12DPA, концентрация указана в mol% DPA. Сплошная кривая - функция (18), пунктир – функция ГН.

Таблица 1. Расчётные значения коэффициентов для моделирования экспериментальной кривой на рис. 4

Коэффициент	Расчётный	Отклонение, %
a	1.017	1.7
$b(\Delta\omega_1(a, d))$	1.23	4.5
$b(\Delta\omega_2(a, d))$	1.28	0.3
d	0.496	0
τ	$9.68 \cdot 10^{-10}$	5.0
$(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$	24.3	2.8

методом минимизации, т.е. от практического значения. Как видно из таблицы, приведённые выше расчётные формулы обеспечивают достаточно высокую точность аппроксимации, и как видно из рисунка, формула (18) обеспечивает значительно более высокую точность по сравнению с формулой ГН.

На практике достаточно часто встречаются спектры с асимметрией влево, для которых выполняется условие $\Delta\omega_1 > \Delta\omega_2$. Такие спектры не имеют даже качественного совпадения с распределениями (1)-(4). Мнимая часть такого спектра может быть воспроизведена с помощью формулы (18) при $d > 1$. Но, при этом, для действительной части спектра совпадение не наблюдается.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, моделирование показало, что предложенные спектральные формулы (5) и (18) позволяет с достаточно высокой точностью воспроизводить экспериментальные спектры и значи-

тельно расширяют круг описываемых спектров. Формула (18) является универсальной, т.е. практически любые релаксационные спектры с асимметрией вправо могут быть описаны с высокой точностью с помощью этой формулы. Для формулы (5) каждый коэффициент отвечает за определённую трансформацию спектра, что позволяет надеяться, что возможно будет определить физический смысл коэффициентов. Для распределения (18) нет однозначной связи между каждым коэффициентом и определённым изменением спектра. Можно предположить, что если удастся найти более удобную спектральную формулу, где каждый коэффициент будет отвечать за определённую трансформацию спектра, то это позволит выяснить физический механизм релаксации типа ГН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
2. Raju G.G. Dielectrics in electric fields. Marcel Dekker, New York, Basel. 2003. 570 p.
3. Дебай П. Полярные молекулы. ГНТИ, М.-Л.: 1931. 241 с.
4. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and absorption in dielectrics// J. Phys. Chem. 9, 1941. 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, v.227, 1979. P. 185-189.
6. Davidson D.W., Cole R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol// J. Chem. Physics, v. 19, 1951. P. 1484-1490.
7. Havriliak S., Negami S. A complex plane analysis of α -dispersion in some polymer systems// J. Polym. sci. C, v. 14, 1966. P. 99-117.
8. Lukichev A.A. Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis// J. of non-Crystalline Solids, v. 358, 2012. P. 447-453.
9. Jonscher A.K. Near-Debye dielectric responses// J. Phys. D: Appl. Phys., v. 13, 1980. L89-93.
10. Amo Y., Ohima S., Tominaga Y. The dielectric relaxation of binary mixtures of propanediamine and propanediol// J. of non-crystalline solids, v.353, 2007. P. 1929-1919.

UNIVERSAL SPECTRAL FORMULA FOR THE HAVRILIAK-NEGAMI TYPE RELAXATION SPECTRA DESCRIPTION

© 2013 A.A. Lukichev

Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of RAS, Blagoveshchensk

In this study a universal spectral functions for description of the Debye-like and Havriliak-Negami-like relaxation spectra are suggested. The spectral formulas are obtained by introducing additional factors into the Cole-Cole and Havriliak-Negami formulas. A number of relationships between the introduced factors and the spectra parameters are found. The analytical expressions for the Havriliak-Negami like spectra description are obtained. The suggested functions allow describe the experimental relaxation spectra with high accuracy. They considerably extend the range of describing spectra. The functions give opportunity to clarify the relaxation polarization nature.

Key words: dielectrics, relaxation polarization, the Debye formula, the Havriliak-Negami formula.