

## СВОЙСТВА СПЕКТРАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2015 А. А. Лукичёв

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Поступила в редакцию 17.02.2015

В работе проведён анализ зависимости формы частотного спектра, полученного с помощью цифрового преобразования Фурье от релаксационной функции, выведенной из колебательной модели релаксационной поляризации. Найдена зависимость формы спектров от параметров релаксационной функции  $a$  и  $n$ . Показано, что спектральная функция может быть представлена в виде суммы линейной и нелинейной спектральных функций с различными постоянными времени. Найдена аналитическая зависимость для постоянных времени от параметра  $a$ , также определено расстояние между пиками поглощения линейной и нелинейной функций.

*Ключевые слова:* спектральная функция, колебательная модель, релаксационная поляризация.

В настоящее время для описания диэлектрических свойств широко используются ряд эмпирических время- и частотозависимых функций отклика материала на воздействие внешнего электрического поля [1-4]. Различными авторами также был получен ряд теоретических моделей для объяснения свойств диэлектриков, например сжатая статистическая модель (non-extensive statistical model), предложенная авторами работ [5 с цитированием]. К сожалению, все имеющиеся теоретические модели сложны, недостаточно универсальны и не дают простых и очевидных аналитических функций для описания диэлектрических свойств,

Из эмпирических функций наиболее известна формула Дебая [6]:

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

здесь  $\varepsilon(\omega)$  - диэлектрическая проницаемость,  $\omega$  - круговая частота,  $\tau$  - постоянная времени

или время релаксации,  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  - проницаемость при  $\omega=0$  и  $\omega \gg 1/\tau$  соответственно. Как показала практика, формула Дебая точно описывает спектры очень немногих веществ, воды и слабых растворов полярных веществ в неполярных растворителях. Большинство веществ, показывающих релаксационную поляризацию, имеют спектры, близкие, но не совпадающие с функцией (1). Для описания спектров, близких к дебаевским, был предложен ряд эмпирических формул. Для спектров с растянутым симметричным пиком поглощения была предложена формула Коула-Коула [7], для спектров с несимметричным пиком поглощения используется функция Дэвидсона-Коула [8], Гаврильяк и Негами получили формулу,

которая является объединением формул Коула-Коула и Дэвидсона-Коула [9]:

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

здесь  $\alpha$  и  $\beta$  - постоянные, зависящие от свойств материала ( $1 > \alpha \geq 0$ ,  $1 > \beta \geq 0$ ). Частный случай  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$  даёт формулу Дебая, если  $\alpha > 0$ ,  $\beta = 0$ , то мы

получаем формулу Коула, Коула, при  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$  получаем уравнение Дэвидсона-Коула. Очевидно, что упомянутые спектральные формулы получены подгонкой формулы Дебая под эксперимент.

Также для описания диэлектрических свойств материалов используются релаксационные функции, или зависимость поляризации от времени при резком отключении (включении) постоянного внешнего поля [4]. Известно, что релаксационные функции могут быть найдены с помощью обратного преобразования Фурье от спектральных формул. Легко получить релаксационную функцию, соответствующую распределению Дебая (1):

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

здесь  $P(t)$  и  $P_0$  поляризация и её значение в момент  $t=0$ . Далее мы будем называть функцию (2) линейной, в отличие от прочих, которые мы будем называть нелинейными, также спектры вида (1) мы будем называть линейными, соответственно недебаевские спектры нелинейными. Эта классификация вытекает из модели релаксационной поляризации, предложенной в работах [10, 11]. К сожалению, обратное преобразование Фурье от спектральных функций Коула-Коула, Дэвидсона-Коула и Гаврильяка-Негами указанных не позволяет получить релаксационные функции в аналитическом виде.

Для описания материалов, не подчиняющихся линейному закону (2), широко используется

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

эмпирическая функция Кольрауша-Вильямса-Ваттса [12]:

$$P(t) = P_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\gamma}, \quad (4)$$

здесь  $\gamma$  – числовой коэффициент ( $1 \leq \gamma < \infty$ ). Преобразование Фурье от этой функции также не позволяет найти аналитическую спектральную функцию, поэтому для описания частотных спектров с помощью этой функции используются цифровые методы. Цифровое преобразование Фурье от функции (3) позволяет получить частотные спектры с правой асимметрией, близкие к законам Дэвидсона-Коула и Гаврильяка-Негами. Существуют и другие эмпирические релаксационные функции, подобные функции Кольрауша-Вильямса-Ваттса, например, функция предложенная авторами работы [13].

Автором настоящей работы была предложена релаксационная функция, имеющая теоретическое обоснование [10, 11]. В работе [10] автором было сделано предположение, что релаксационная поляризация недебаевского типа может быть описана с помощью модели нелинейного осциллятора. В работе [11] была получена новая релаксационная функция для описания поляризации недебаевского типа:

$$P(t) = C^{-\frac{1}{n-1}} \left( e^{(n-1)\frac{t}{\tau}} - a \right)^{-\frac{1}{n-1}}, \quad (5)$$

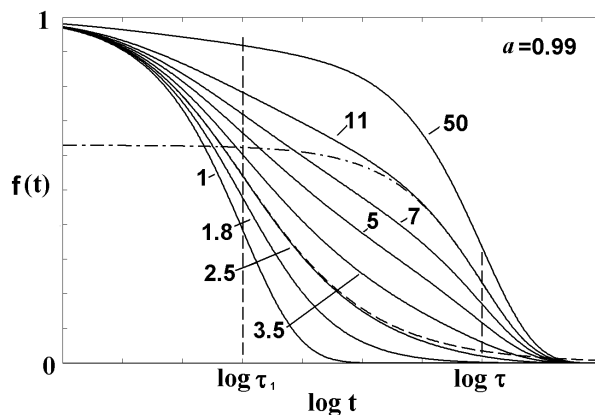
здесь  $C$  – константа, зависящая от начальных условий,  $\tau$  и  $\tau_1$  – постоянные времени соответственно линейного и нелинейного процессов,  $n$  – числовой параметр, постоянная  $a = \tau / (C \tau_1)$  [11]. Для рациональности функции (5) необходимо чтобы  $a < 1$ . Несложно увидеть, что при  $a = 0$  функция (5) превращается в линейную функцию вида (3). Преобразование Фурье от функции (5) также не позволяет получить аналитическую функцию. Нормализация функции (5) по амплитуде даёт следующее выражение:

$$P_n(t) = \frac{1}{[1-a]^{-\frac{1}{n-1}}} \cdot \left[ \exp\left((n-1)\frac{t}{\tau}\right) - a \right]^{-\frac{1}{n-1}}. \quad (6)$$

В работе [14] показано, что при малых  $n$  ( $1 < n < 2$ ) функцию (6) можно привести к частному виду

$$P(t) = \frac{1}{(1-a)^{-\frac{1}{n-1}}} \left( \frac{(n-1) \cdot t}{\tau} + 1 - a \right)^{-\frac{1}{n-1}} = \left( \frac{(n-1) \cdot t}{(1-a) \cdot \tau} + 1 \right)^{-\frac{1}{n-1}}, \quad (7)$$

Также, в работе [14] показано, что функции (6)



**Рис. 1.** Графики функции (6) для различных значений параметра  $n$ . Значения параметра указаны цифрами на графиках. Пунктиром показан график функции (7), штрих-пунктиром показаны графики функции (3)

может быть представлена в виде суммы нелинейной функции (7) и линейной функции вида (3).

Настоящая работа посвящена исследованию свойств релаксационной функции (6) и определению связи формы этой функции с формой соответствующих частотных спектров

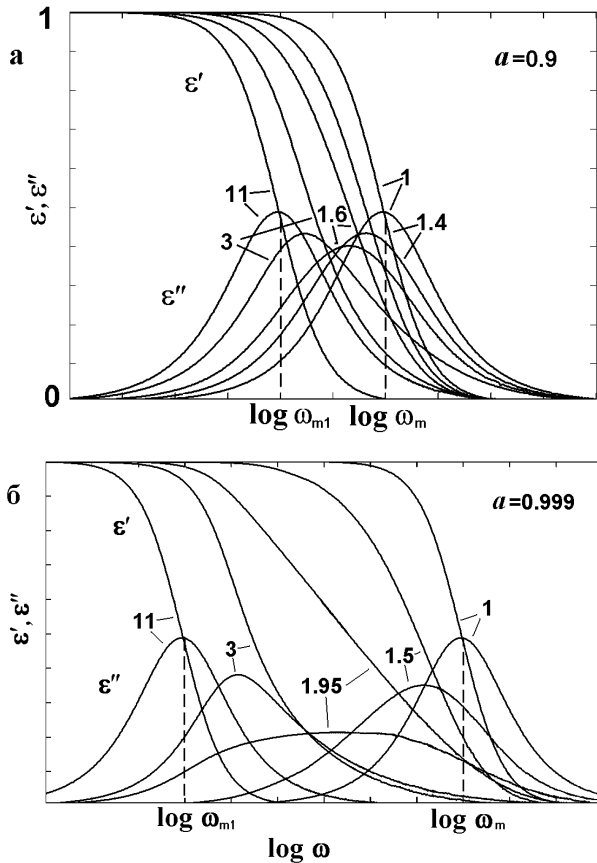
На рис. 1 показаны графики функции (6) для различных значений параметра  $n$ . Как видно из рисунка, при  $n \rightarrow 1$  и  $n \geq 50$  функция (6) по форме близка к линейной, в интервале  $1 < n \leq 50$  функция нелинейна. На рисунке пунктиром показан график функции (7) для  $n=2.5$ . Как видно из рисунка, при  $n=2.5$  наблюдается незначительное расхождение функции (7) с (6), при меньших  $n$  наблюдается практически полное совпадение, при больших  $n$  расхождение увеличивается [11, 14].

Из формулы (7) следует, что эта функция описывает нелинейный релаксационный процесс с постоянной времени  $\tau_1 = (1-a) \cdot \tau$ , это означает, что при  $n < 2$  функция (6) описывает релаксационный процесс с той же постоянной времени. Из рис. 1 следует, что релаксационный процесс с постоянной времени  $\tau$  наблюдается приблизительно при  $n > 50$ . Поскольку функцию (6) можно представить в виде суммы линейной и нелинейной функций, то можно предположить, что частотный спектр также будет раскладываться на сумму линейного и нелинейного спектров.

Таким образом, следует ожидать, что пик поглощения спектральной функции, полученной с помощью преобразования Фурье от (6) будет иметь два выраженных пика поглощения, низкочастотный, с  $\omega_m = 1/\tau$ , и высокочастотный, с  $\omega_{1m} = 1/\tau_1$ .

Несложно определить расстояние между пиками:

$$\Delta\omega = \omega_{m1} - \omega_m = \frac{1}{\tau \cdot (1-a)} - \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{a}{1-a}, \quad (8)$$



**Рис. 2.** Графики действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости, полученные с помощью преобразования Фурье от функции (6) для  $\epsilon_\infty = 0$ . Значения параметров  $a$  и  $n$  показаны цифрами на графиках. Значения параметра  $n$  для симметричных пиков поглощения вычислены с помощью формулы (9).

Значению  $a=0.9$  соответствует  $\Delta\omega=9$ , для  $a=0.99$   $\Delta\omega=99$  и т.д., количество девяток после запятой приблизительно равно расстоянию между пиками в декадах. Поэтому далее значение  $a=0.9$  мы будем называть маленьким, а значения  $a \geq 0.99$  большими, имея ввиду величину сдвига пиков по частоте.

Рассмотрим влияние параметров  $a$  и  $n$  на форму частотных спектров. Спектры, полученные с помощью цифрового преобразования Фурье от функции (6) показаны на рис. 2а ( $a=0.9$ ) и 2б ( $a=0.999$ ). Как и следует из предыдущего, спектры имеют два пика поглощения при малых  $n$  ( $1 < n < 2$ ), и при больших ( $n > 2$ ). Расстояние между пиками определяется величиной параметра  $a$ .

Из рис. 2, следует, что правый и левый пики поглощения достаточно хорошо совпадают с дебаевскими при  $n > 10$  и  $n \rightarrow 1$  соответственно [11]. В то же время, из рис. 1 следует, что релаксационная функция (6) по крайней мере близка к линейной (3) при  $n > 50$ . На рис. 1 показано, что график линейной функции (3) с постоянной времени  $\tau$  и амплитудным множителем 0.63 (штрих-пунктирная линия) хорошо совпадает с

функцией (6) для  $n=11$  при  $\log(t) > \log(\tau) - 0.5$ , или при  $t > \tau / 3.15$ . Это означает, что на форму частотного спектра в основном влияет медленная часть релаксационной функции, находящаяся правее точки  $t = \tau / 3.15$ . По всей видимости это вытекает из свойств преобразования Фурье.

В интервале  $1 < n < 11$  спектры заметно отличаются от линейных, как следует из рис. 2б, при  $n \approx 2$  нелинейность наиболее значительна. При  $n < 2$  пик поглощения имеет левую асимметрию, соответственно при  $n > 2$  правую. При  $n \approx 2$  пик поглощения симметричен, т.е. наблюдается спектр типа Коула-Коула. Цифровые расчёты показывают, что величина  $n_s$ , при которой наблюдается симметричный пик поглощения, зависит от параметра  $a$ , эта зависимость может быть аппроксимирована приближенным уравнением:

$$n_s(a) = 3.4 \cdot a - 1.5, \quad (9)$$

Величина  $n_s$  в зависимости от  $a$  изменяется в пределах 1.5 – 2.

Рассмотрим зависимость формы спектральной функции от параметров  $a$  и  $n$ . Как видно из рис. 2, параметр  $a$  определяет ширину спектра, этот параметр также существенно влияет на форму частотного спектра. Как уже говорилось, этот параметр определяет расстояние между линейными пиками, соответствующим малым ( $n \approx 1$ ) и большим ( $n \geq 11$ ) значениям  $n$ . При промежуточных значениях  $n$  параметр  $a$  определяет ширину области дисперсии спектра, или ширину пика поглощения. Как видно из рис. 2б, значению  $a=0.999$  соответствуют чрезвычайно широкие пики поглощения, редко встречающиеся на практике.

Для малых значений  $a$  ( $a=0.9$ ) (рис. 2а) расстояние между линейными пиками ( $\log(\Delta\omega) \approx 1$ ) сравнимо с полушириной дебаевского пика поглощения ( $\log(\omega_{1/2}) = 1.114$  [15]). В этом случае нелинейность спектров для промежуточных значений  $n$  весьма незначительна. При больших значениях  $a$  (рис. 2б) и ширина, и нелинейность спектра при промежуточных значениях  $n$  весьма существенна.

Изменение формы спектра в зависимости от значения  $n$  показывает, что происходит перераспределение энергии между линейным и нелинейным процессами. С ростом  $n$  ( $n \approx 1$ ) уменьшается амплитуда пика, происходит сдвиг максимума в область низких частот. Сдвиг высокочастотного пика в область низких частот довольно значителен, как показывают цифровые расчёты, величина  $\omega_m \cdot \tau$  зависит от  $n$  и не зависит от  $a$  (для  $a \geq 0.99$ ), зависимость от  $n$  может быть аппроксимирована линейной зависимостью:

$$\omega_m \cdot \tau_1 = -1.15 \cdot n + 2.13, \quad (10)$$

Эта формула показывает, что при  $n \approx 2$  происходит сдвиг максимума пика поглощения

приблизительно на декаду (для  $a=0.999$ ). В то же время координата максимума левого линейного пика от  $n$  зависит очень слабо. Отсюда можно сделать вывод, что искажение левого пика происходит из-за того, что на него накладывается нелинейный пик. Одновременно происходит изменение амплитуды пиков, амплитуда нелинейного уменьшается, а линейного увеличивается, т.е. происходит перекачка энергии нелинейного процесса в линейный.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сказать, что параметр  $a$  определяет ширину и степень нелинейности спектра, параметр  $n$  определяет симметрию и амплитуду спектра, и также влияет на линейность. В интервале  $1 < n < 11$  спектры являются нелинейными. При  $n \approx 1$  спектр близок к линейному, но строго говоря, линейным не является, т.к. строгое равенство  $n=1$  невозможно [11]. Можно установить приблизительную границу между спектрами с правой и левой асимметрией:  $n \approx 2$ . Для  $n < 2$  наблюдается левая асимметрия, для  $n > 2$  правая. Более точное значение  $n$  можно вычислить по формуле (9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Böttcher C., Bordewijk C.* Theory of electric polarization. Elsevier, Amsterdam, 1992.
2. *Raju G.G.* Dielectrics in electric fields. Marcel Dekker, New York, Basel. 2003.
3. *Поплавко Ю.М.* Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980.
4. *Feldman Yu., Puzenko A., Ryabov Ya.* Dielectric relaxation phenomena in complex materials. in: A special volume of Advances in Chem. Phys., 133A

- (2006), Fractals, diffusion and relaxation in disordered complex systems. Ed. by Yu. P. Kalmykov., Wiley&Sons Ltd. (2006) pp. 1-125.
5. *Ngai K.L.* Aschematic description of the dynamics of glass transition by the coupling model.//in Nonlinear dielectric phenomena in complex liquids. Ed. By Rzoska S.J., Zhelezny V.P. Kluwer academic publishers, 2004. pp. 247-258.
6. *Дебай П.* Полярные молекулы: пер. с нем. М.-Л.: ГНТИ, 1931.
7. *Cole K.S., Cole R.H.* Dispersion and absorption in dielectrics// J. Phys. Chem. v. 9, 1941. pp. 341-351.
8. *Davidson D.W., Cole R.H.* Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and *n*-propanol// J. Chem. Physics, v. 19, 1951. pp. 1484-1490.
9. *Havriliak, S. Negami S.* A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersion in some polymer systems// J. Polym. sci. C, v. 14, 1966. pp. 99-117.
10. *Лукичев А.А.* Моделирование спектральных функций осциллятора с кубической нелинейностью возвращающей силы // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. № 5. С. 46-48.
11. *Lukichev A.A.* Relaxation function for the non-Debye relaxation spectra description //Chemical Physics. 2014. V. 428. Pp. 29-33.
12. *Williams, G., Watts, D.C.* Non symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function.// Trans. of the Faraday Soc. v. 66, 1970. pp. 80-85.
13. *Govindaraj G., Murugaraj R.* A new anomalous relaxation function and electrical properties of disordered materials.//Material Science and engineering, v. B77, 2000. pp. 60-66.
14. *Лукичев А.А.* Предельные случаи релаксации, описываемые релаксационной функцией, полученной из колебательной модели релаксационной поляризации.//Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16. 2014. № 4. С. 22-26.
15. *Lukichev A.A.* Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis.// Journal of non-crystalline solids. 2012, v. 358, pp. 447-453.

### PROPERTIES OF THE SPECTRAL FUNCTION OBTAINED ON THE BASE OF VIBRATIONAL RELAXATION POLARIZATION MODEL

© 2015 A.A. Lukichev

Institute of Geology and Nature Management FEB RAS, Blagoveshchensk

In this paper the analysis of the shape of the frequency spectra obtained by Fourier transformation of the digital relaxation function based on the vibrational relaxation polarization model is carried out. The dependence of the spectra on the parameters of the relaxation functions  $a$  and  $n$  is found. It is shown that the spectral function can be represented as the sum of linear and nonlinear spectral functions with different time constants. Analytic dependences of the time constants on the  $a$  parameter are found, also the distance between the peaks of linear and nonlinear functions is determined.

*Keywords:* spectral function, vibrational relaxation polarization model