

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

М.М. ЛАЗАРЕНКО, О.М. АЛЕКСЄЄВ

ДІЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ У МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Київ - 2025

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, асистент І. Ю. Дорошенко
кандидат фізико-математичних наук, доцент В. Б. Шевченко

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № від вересня 2025 року)*

Колектив авторів: М.М. Лазаренко, О.М. Алексєєв

Діелектрична релаксація в молекулярних системах : Навчально-методичний посібник для студентів природничих спеціальностей університетів / М.М. Лазаренко, О.М. Алексєєв; КНУ імені Тараса Шевченка. – Київ, 2025. – 41 с.

В основі навчального посібника лежить курс «Електричні властивості конденсованих систем», який викладається студентам фізичного факультету, які навчаються за освітньо-науковою програмою «Медична фізика» спеціальності 104 «Фізика та астрономія» Київського національного університету імені Тараса Шевченка. В ньому викладені теорії діелектричної релаксації та методи розрахунку фізичних параметрів релаксаційних процесів. Посібник призначений для студентів та аспірантів природничих спеціальностей університетів.

УДК 547.9

© М.М. Лазаренко, О.М. Алексєєв, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.	2
1. Основи теорії діелектричної релаксації	
1.1. Теорія лінійного відгуку.	3
1.2. Модельні уявлення в теорії діелектричної проникності.	8
2. Діелектрична релаксація в кристалічних полімерах	
2.1. Моделі молекулярної рухомості	12
2.2. Активаційна модель.	14
3. Напівфеноменологічна теорія релаксаційного процесу	
3.1. Наближення одного часу релаксації.	20
3.2. Система неідентичних релаксаторів та визначення деяких її характеристик з експерименту.	26
3.3. Енергія активації в моделі неідентичних релаксаторів.	30
3.4. Визначення середньої оберненої енергії активації $\langle u^{-1} \rangle$...	35
3.5. Визначення середньої енергії активації $\langle u \rangle$	37
Література.	41

ВСТУП

Стан кожної фізичної системи визначається певною сукупністю макроскопічних характеристик, здатних зазнавати деяких змін або залишатись певний час фіксованими. До цих характеристик або, як їх називають, параметрів-системи можна віднести температуру, об'єм, густину, тиск, діелектричну та магнітну проникності, питому теплоємність тощо. Стан системи вважається визначеним, якщо відомі величини всіх її параметрів. Часто для характеристики стану системи у певному конкретному випадку вибирають не всі, а тільки деякі, більш істотні для даного стану параметри. Так, стан ідеального газу у найпростішому варіанті може бути заданий двома параметрами, наприклад тиском p і температурою T .

Якщо зовнішні умови залишаються незмінними, то параметри стану з часом також не змінюватимуться, тобто всередині системи настає статистична рівновага. Такий стан називають стаціонарним, або усталеним станом системи. При змінах зовнішніх факторів, які певним способом впливають на систему (раптова зміна механічних напружень, поява або зникнення електромагнітного поля тощо), стан рівноваги порушиться, параметри набувають інших значень і система перейде в новий стаціонарний стан, відповідний до змінених зовнішніх умов. Такі переходи, які здійснюються без фазових перетворень системи, називаються релаксаційними процесами. Релаксаційні процеси зумовлені силами внутрішньоатомних, міжатомних та міжмолекулярних взаємодій та тепловим рухом елементів структури. Саме тому за характером релаксації можна судити про особливості руху молекул, атомів і електронів, про сили міжмолекулярної взаємодії, а також про зв'язок сил міжмолекулярної структури з властивостями досліджуваної системи.

Релаксаційні процеси належать до необоротних, тому з їх протіканням ентропія системи зростає. Це означає, що внутрішня енергія системи зазнає дисипації, тобто релаксаційні процеси пов'язані з переходом частини внутрішньої енергії системи в теплову енергію хаотичного теплового руху.

1. Основи теорії діелектричної релаксації

1.1. Теорія лінійного відгуку

Термодинаміка необоротних процесів дозволяє знайти в загальному випадку відгук системи на змінне зовнішнє поле. Це відноситься, зокрема, до поляризації діелектрика в електричному полі. Для більшості діелектриків при не дуже великих напругах електричного поля $\vec{\epsilon}$ поляризація $\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V}$ (\vec{M} – дипольний момент системи, V – її об'єм) пропорційна $\vec{\epsilon}$. В цьому випадку для описання процесу діелектричної релаксації, який проявляється зміною \vec{P} в наслідок прикладення зовнішнього поля $\vec{\epsilon}$, можна застосовувати теорію лінійного відгуку.

Функція Гамільтона системи в змінному зовнішньому полі може бути представлена у вигляді

$$H'(t) = H + V(t) \quad (1.1)$$

де H - функція Гамільтона системи при відсутності зовнішнього поля, $V(t)$ - вклад зовнішнього поля $\vec{\epsilon}(t)$ в енергію системи. Зовнішнє поле передбачається просторово однорідним і направленим вздовж осі Z , при цьому

$$V(t) = -\vec{M}(r)\vec{\epsilon}(t) = \hat{M}_z(r)\vec{\epsilon}(t) \quad (1.2)$$

де $\vec{M}(r) = \sum_i e_i \vec{r}_i + \sum_k \vec{\mu}_k$ - дипольний момент системи, який включає в себе вільні заряди e_i і постійні диполі $\vec{\mu}_k$.

$$\epsilon(t) = |\vec{\epsilon}(t)|$$

$\hat{M}_z(r)$ = z - компонента $\vec{M}(r)$, r - точка у фазовому просторі системи.

Залежна від часу функція розподілу для системи в зовнішньому полі $\rho(t)$ може бути представлена у вигляді суми рівно вагової функції розподілу при відсутності поля ρ_0 і деякої функції $\rho'(t)$

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho'(t) \quad (1.3)$$

$$\rho_0(t) = \frac{\exp(-H/kT)}{\int \alpha \Gamma \exp(-H/kT)}$$

Оскільки ρ_0 від t не залежить і передбачається, що $\rho'(t) \approx \varepsilon(t)$ (лінійний відклик), то рівняння Ліувілля для $\rho(t)$ має вигляд

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \{H, \rho'\} + \{V, \rho_0\} = 0 \quad (1.4)$$

Символом $\{ \}$ позначаються дужки Пуассона. Передбачається також, що система знаходиться в рівновазі до моменту включення зовнішнього поля t_0 , тобто

$$\rho(t_0) = \rho_0 \quad (1.5)$$

Розв'язок рівняння (1.4) при початковій умові (1.5) має вигляд

$$\rho'(r, t) = \int_{t_0}^t dt' \varepsilon(t') \{M_z(r_{t'}), \rho_0\}$$

Тому враховуючи явний вигляд ρ_0 (1.3), можна показати, що

$$\{\hat{M}_z, \rho_0\} = \frac{1}{kT} \rho_0 \frac{d\hat{M}_z}{dt}$$

і знайти статистичне середнє від компоненти \hat{M}_z дипольного моменту системи, паралельній збурюючого полю $\vec{\varepsilon}$

$$M_z(t) = \int_{\Gamma} d\Gamma \hat{M}_z(r) \rho'(r, t)$$

Якщо припустити, що система не мала дипольного моменту до включення $\vec{\varepsilon}$ тобто

$$\int_{\Gamma} d\Gamma \hat{M}_z(r) \rho_0(r, t) = 0$$

тоді

$$M_z(t) = \frac{1}{kT} \int_{t_0}^t dt' \varepsilon(t') \int_{\Gamma} d\Gamma \rho_0(r) \hat{M}_z(r_{t'}) \frac{d\hat{M}_z(r_{t'})}{dt'} \quad (1.6)$$

Величина

$$\int_{\Gamma} d\Gamma \rho_0(r) \hat{M}_z(r_t) \hat{M}_z(r_{t'}) \equiv \Phi_z(t - t') \equiv \langle M_z(t) M_z(0) \rangle \quad (1.7)$$

називається часовою кореляційною функцією Z - компоненти дипольного моменту системи.

Беручи до уваги, що

$$\int_{\Gamma} d\Gamma \rho_0(r) \hat{M}_z(r_t) \frac{d\hat{M}_z(r_{t'})}{dt'} = \frac{d}{dt'} \Phi_z(t - t')$$

при $t_0 \rightarrow -\infty$ маємо

$$M_z(t) = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t dt' \varepsilon(t') \frac{d}{dt'} \Phi_z(t - t') \quad (1.8)$$

Для характеристики відклику системи на зовнішнє електричне поле можна використати зовнішню сприйнятливість $\chi_e^*(\omega)$, яка визначається співвідношенням

$$M_{z,\omega} = \chi_e^*(\omega) \varepsilon_\omega \quad (1.9)$$

де $M_{z,\omega}$ і ε_ω - фур'є-образи $M_z(t)$ і $\varepsilon(t)$.

Для знаходження $\chi_e^*(\omega)$ розкладемо $M_z(t)$ і $\varepsilon(t)$ в інтеграл Фур'є

$$\begin{cases} M_z(t) = \int_{-\infty}^{\infty} M_{z,\omega} e^{-i\omega t} d\omega \\ \varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_\omega e^{-i\omega t} d\omega \end{cases} \quad (1.10)$$

і підставимо (1.10) у (1.8).

Зробимо зворотнє Фур'є-перетворення отриманого співвідношення, помножив обидві частини його на $e^{i\omega t'}$ і проінтегрувавши від $-\infty$ до $+\infty$. Використовуючи потім інтегральне представлення δ -функції

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega' - \omega)t} dt = 2\pi \delta(\omega' - \omega)$$

і роблячі заміну змінних $t - t' = \tau$, отримаємо остаточно

$$M_{z,\omega} = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \left[-\frac{d}{d\tau} \Phi_z(\tau) \right] \varepsilon_\omega \quad (1.11)$$

Порівнюючи з (1.9), маємо

$$\chi_e^*(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \left[-\frac{d}{d\tau} \Phi_z(\tau) \right] \quad (1.12)$$

Для ізотропних тіл справедливо

$$\Phi_z(\tau) \equiv \langle M_z(\tau) M_z(0) \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{M}(\tau) \vec{M}(0) \rangle \equiv \frac{1}{3} \Phi_D(\tau)$$

де $\Phi_D(\tau)$ - часова кореляційна функція дипольного моменту системи.

Тоді

$$\chi_e^*(\omega) = \frac{1}{3kT} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \left[-\frac{d}{d\tau} \Phi_z(\tau) \right] \quad (1.13)$$

Зазвичай елементарні дипольні моменти в системі можна умовно поділити на наведені зовнішнім полем сталі, тобто існуючі і у відсутності зовнішнього поля. Такий поділ відповідає різним механізмам поляризації, а саме – пружному і релаксаційному (тепловому), які, відповідно, відрізняються від швидкості поляризації. При частотах, які зазвичай використовуються в експерименті, пружна поляризація синфазна з полем, і, отже, рівноважна, в той час, як при встановленні релаксаційної поляризації спостерігається дисперсія.

Таким чином, можна записати

$$\vec{M} = \vec{M}_d + \vec{M}_i,$$

де \vec{M}_i - синфазна із зовнішнім полем частина дипольного моменту зразка, обумовлена пружною поляризацією.

Тоді вираз (1.13) для $\chi_e^*(\omega)$ можна представити у вигляді

$$\chi_e^*(\omega) = \chi_{e\infty} - \frac{1}{3kT} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \left[\frac{d}{d\tau} \Phi_d(\tau) \right] \quad (1.14)$$

де $\left[\frac{d}{d\tau} \Phi_d(\tau) \right] = \langle \vec{M}_d(0), \vec{M}(\tau) \rangle$ - дипольна змінна кореляційної функції системи.

$\chi_{e\infty}$ визначається співвідношенням $M_{i\omega} = \chi_{e\infty} \mathcal{E}_\omega$.

Переходячи в (1.14) до межі при $\omega \rightarrow 0$, отримаємо статистичну зовнішню сприйнятливість χ_{e0} , яка характеризує рівноважний відклик системи на постійне зовнішнє поле

$$\chi_{e0} = \chi_{e\infty} - \frac{1}{3kT} \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \frac{d}{d\tau} \langle \vec{M}_d(0), \vec{M}(\tau) \rangle = \chi_{e\infty} + \frac{1}{3kT} \langle \vec{M}_d(0), \vec{M}(0) \rangle. \quad (1.15)$$

Тоді співвідношення (1.14) можна представити у вигляді

$$\frac{\chi_e^*(\omega) - \chi_{e\infty}}{\chi_{e0} - \chi_{e\infty}} = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \frac{d}{d\tau} [-\Phi(\tau)], \quad (1.16)$$

$$\text{де } \Phi(\tau) = \frac{\langle \vec{M}_d(0) \vec{M}(\tau) \rangle}{\langle \vec{M}_d(0) \vec{M}(0) \rangle}$$

В експерименті, зазвичай, визначаються не зовнішні сприйнятливості $\chi_e^*(\omega)$, а істинні сприйнятливості $\chi^*(\omega)$, які характеризують відклик системи на макроскопічне поле в середовищі \vec{E} , яке фігурує у рівняннях Максвелла, тобто

$$M_\omega = \chi^*(\omega) E_\omega \quad (1.17)$$

Для зв'язку χ_e^* і χ^* необхідно знайти співвідношення між зовнішнім полем $\vec{\epsilon}$ і макроскопічним полем \vec{E} .

У випадку тіла довільної форми зв'язок $\vec{\epsilon}$ і \vec{E} має вигляд

$$\vec{\epsilon} = \vec{E} + \hat{N}(\epsilon^*) \vec{E} \quad (1.18)$$

де $\hat{N}(\epsilon^*) \equiv N_{ik}$ - тензор деполяризації, який залежить від діелектричної проникності ϵ^* , форми зразка і його орієнтації відносно зовнішнього поля. В деяких випадках тензор деполяризації еквівалентний скаляру, і макроскопічне поле \vec{E} паралельне зовнішньому $\vec{\epsilon}$, тобто

$$\vec{\epsilon} = (1 + N) \vec{E} \quad (1.19)$$

Якщо виконана умова $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \gg a$, $c = 3 * 10^{10}$ см/с, a - характерний розмір тіла, то співвідношення (1.19) справедливе і для Фур'є-образів $\vec{E}(t)$ і $\vec{\epsilon}(t)$, тобто

$$\epsilon_\omega = (1 + N) E_\omega \quad (1.20)$$

Тоді, порівнюючи (1.9) і (1.17), маємо

$$M_\omega = \chi_e^*(\omega) \epsilon_\omega = \chi^*(\omega) E_\omega$$

$$\chi_\omega^* = \frac{\epsilon_\omega}{E_\omega} \chi_e^*(\omega) = [1 + N(\epsilon^*)] \chi_e^*(\omega) \quad (1.21)$$

Таким чином, відгук діелектрика на електричне поле повністю визначається функцією $\Phi(\tau)$ (1.16), яку, в принципі, можна знайти для конкретної молекулярної системи.

1.2 Модельні уявлення в теорії діелектричної проникності

Задача теорії діелектричної релаксації полягає в тому, щоб зв'язати особливості молекулярного складу і молекулярної рухливості в діелектрику з спостереженою в експерименті поведінкою його комплексною діелектричною проникністю ε^* .

У попередньому розділі приведені співвідношення (1.16) та (1.21), які дозволяють передбачити відгук діелектричного зразка на прикладене електричне поле, якщо відома його часова кореляційна функція $\Phi(\tau)$ і тензор деполяризації \hat{N} .

В той час, як раціональний вибір форми зразка дозволяє визначити \hat{N} і тим самим встановити зв'язок між зовнішньою сприйнятливістю χ_e^* і істинною, зв'язаною з ε^* співвідношенням

$$\varepsilon^* = 1 + 4\pi\chi^* \quad (1.22)$$

для розрахунку $\Phi(\tau)$ необхідний явний вигляд рівноважної функції розподілу $\rho_0(r)$ для конкретної молекулярної системи. Надзвичайну складність взаємодій між частинками системи приводить до необхідності використання модельних представлень на різних етапах розрахунку $\Phi(\tau)$.

Вихідним пунктом при цьому, зазвичай, являється модельний розгляд елементарного акту релаксації на молекулярному рівні і розрахунок молекулярної часової кореляційної функції $\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0)\vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0)\vec{\mu}(0) \rangle}$, яка описує релаксацію окремої частинки, з дипольним моментом $\vec{\mu}(t)$.

Тоді для ε^* справедливо

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} p(\omega) = \hat{L}[\dot{\gamma}(t)], \quad (1.23)$$

де $p(\omega) = p(\varepsilon^*, \varepsilon_0, \varepsilon_\infty)$ і оператор \hat{L} визначений співвідношенням (1.16).

Знаходження $p(\omega)$ являє собою складну задачу, оскільки ця функція враховує взаємодію окремої частинки з навколишнім середовищем. Якщо ця

взаємодія мала - $p(\omega) = 1 + i0$. В інших випадках розрахунок $p(\omega)$ вимагає залучення додаткових модельних представлень.

Найчастіше взаємодію в системі частинок можна умовно поділити на далекодіючу та близькодіючу, і врахувати його за допомогою прийому, який використовують при знаходженні поляризації в постійному електричному полі.

Для цього вводиться проміжна кореляційна функція $\Lambda(t)$, яка описує релаксацію деякого диполя i разом з його найближчим оточенням

$$\Lambda(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_i(0) \vec{\mu}_i(t) \rangle + \sum_j \langle \vec{\mu}_i(0) \vec{\mu}_j(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}_i(0) \vec{\mu}_i(0) \rangle + \sum_j \langle \vec{\mu}_i(0) \vec{\mu}_j(0) \rangle} \quad (1.24)$$

Сумування проводиться по всім диполям j , рух яких корелює з рухом диполя i .

Тоді

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} p'(\omega) = \hat{L}[\Lambda(t)], \quad (1.25)$$

де $p'(\omega) = p'(\varepsilon^*, \varepsilon_0, \varepsilon_\infty)$ - функція, яка враховує взаємодію виділеної області з навколишнім середовищем, і оператор \hat{L} визначається співвідношенням (1.16).

Розрахунок $p'(\omega)$, тобто, по суті врахування далекодіючої взаємодії здійснюється макроскопічно, при цьому диполь i разом з найближчим навколишнім середовищем передбачається зануреним в неперервне середовище з діелектричною проникністю ε^* .

Використовується співвідношення

$$p'(\omega) = \frac{(2\varepsilon^* + \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)\varepsilon^*} \quad (1.26)$$

Таким чином,

$$\frac{\varepsilon^* + \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} - \frac{(2\varepsilon^* + \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)\varepsilon^*} = \hat{L}[\Lambda(t)] \quad (1.27)$$

Як видно із вищесказаного, використання часової кореляційної функції $\Phi(\tau)$, яка, в принципі, може бути строго визначена для конкретної молекулярної системи методами статистичної фізики, пов'язано з введенням деяких модельних представлень через складність розрахунку. Тому часто вводять

модельні представлення з самого початку, використовуючи наступні припущення:

1. Електрична функція \vec{D} і напруженість макроскопічного поля \vec{E} зв'язані з лінійним співвідношенням (принцип суперпозиції)

$$\vec{D} = \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) + \int_0^t E(u) \alpha(t-u) du \quad (1.28)$$

2. В системі існують диполі з різною рухомістю, які мають різні часи переходу в новий рівноважний стан.

3. Встановлення рівноважного стану i -ої групи ідентичних диполів при включенні постійного поля відбувається за експоненціальним законом, тобто

$$\alpha_i(t) = \alpha_i(0) \exp(-t/\tau_i) \quad (1.29)$$

Для визначення $\alpha_i(0)$ розглянемо рівноважний відгук i -групи диполів на постійне поле \vec{E} , припускаючи, що решта диполів не релаксують.

Диференціюючи (1.28) по t , і помноживши обидві частини нерівності на τ і складемо отриманий вираз з (1.28), отримаємо

$$\tau \frac{d}{dt} [\vec{D}(t) - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t)] + [\vec{D}(t) - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t)] = \tau \alpha_i(0) \vec{E} \quad (1.30)$$

По закінченні великого часу з моменту включення постійного поля \vec{E}

$$-\frac{d}{dt} (D - \varepsilon_{\infty} E) = 0 \quad \text{і} \quad \vec{D} = \varepsilon_{0i} \vec{E}.$$

Тоді із (1.30)

$$\alpha_i(0) = \frac{\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}}{\tau_i} = \frac{\Delta \varepsilon_i}{\tau_i} \quad (1.31)$$

$$\alpha_i(t) = \frac{\Delta \varepsilon_i}{\tau_i} \exp(-t/\tau_i)$$

В припущенні, що різні групи диполів не взаємодіють, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ та $\alpha(t)$ можна представити у вигляді суми

$$\Delta \varepsilon = \sum_i \Delta \varepsilon_i$$

$$\alpha(t) = \sum_i \frac{\Delta \varepsilon_i}{\tau_i} \exp(-t/\tau_i)$$

При достатньо великому наборі τ_i сумування можна замінити інтегруванням, при цьому покласти $y(\tau)d\tau = \Delta \varepsilon_i$. Тоді

$$\Delta \varepsilon = \int_0^\infty y(\tau) d\tau \quad (1.32)$$

і

$$\alpha(t) = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} y(\tau) \frac{d\tau}{\tau} \quad (1.33)$$

Для знаходження зв'язку $\alpha(t)$ з $\varepsilon^*(\omega)$ необхідно, використовуючи (1.28), встановити зв'язок між Фур'є-образом D_ω і E_ω способом, аналогічним по використанню при введенні формули (1.12).

Тоді маємо

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.34)$$

Підставивши (1.33) в (1.34) і проінтегрувавши по t , отримаємо

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{y(\tau)}{1 - i\omega\tau} d\tau \quad (1.35)$$

Виділяючи дійсну ε' і уявну ε'' компоненти комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, отримаємо остаточно

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty y(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (1.36)$$

$$\varepsilon'' = \int_0^\infty y(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (1.37)$$

2. Діелектрична релаксація в кристалічних полімерах

2.1 Моделі молекулярної рухомості

В результаті багатьох випробувань встановлено, що кристалічні полімери мають помітну молекулярну рухливість в твердому стані, яка проявляється в різних релаксаційних ефектах. Якщо кінетичні одиниці мають дипольний моментом, то зовнішнім проявом молекулярної рухомості є діелектрична релаксація.

Кінетичні елементи, які використовують для інтерпретації даних експерименту, своєю різноманітністю відображають структурні особливості різноманітних досліджуваних полімерів.

В якості кінетичних елементів можуть виступати полярні кінцеві групи та ділянки головного і бокового молекулярних ланцюгів в розгалужених полімерах, окремі сегменти цих молекул, наприклад, які входять у складки, ділянки полімерних молекул з поворотно-ізомерними одиницями, які порушують регулярну послідовність таких в ланцюзі (кінк-ізомери). Іноді в якості релаксуючих елементів можуть виступати окремі молекулярні ланцюги, наприклад, молекули олігомерів.

При розгляді природи кінетичних елементів головна увага приділяється окремій молекулі в припущенні, що надмолекулярна організація полімеру надає лише пасивний прояв, спотворюючи рух релаксуючих елементів чи пригнічує його. В цьому зв'язку можна розділити в полімерах процеси діелектричної релаксації на дипольно-радикальні (тобто зв'язані з рухом окремих полярних груп) і дипольно-сегментальні (тобто обумовлені рухомістю центральних ділянок молекулярних ланцюгів).

При великій концентрації кінетичних елементів необхідне врахування їх взаємодії та опис динамічних властивостей такої системи представляє собою складну задачу. При розгляді діелектричної релаксації в цьому випадку часто

використовується модель Ізінга, видозмінена стосовно до трактування динамічних явищ.

Якщо ж концентрація кінетичних елементів у зразку мала, що дозволяє вважати рух сусідів некогерентним, то можна розглядати рух ізольованих релаксуючих елементів, замінюючи їх реальне оточення неперервним середовищем, в якому кінетичний елемент може займати одне чи декілька рівноважних положень. Тоді рух релаксуючого елемента можна поділити на коливання в околі локального положення рівноваги та переходи з одного рівноважного положення в інше.

Для описання першого процесу часто використовується представлення про систему зв'язаних затухаючих осциляторів, і ця модель, іноді називається «механізмом локальних мод», використовується при інтерпретації низькотемпературних ($T < T_g$) релаксаційних процесів в твердих полімерах. Недоліком її являється використання феноменологічних постійних тертя, молекулярна інтерпретація яких ускладнена.

При описанні процесу переходу кінетичного елемента з одної рівноважної конфігурації в іншу використовується представлення про дифузію в конфігураційному просторі, активаційна модель, а також при низьких температурах, представлення про тунелювання. В кожному з цих випадках передбачається, що система потенціальних бар'єрів не змінюється в результаті переходу кінетичного елемента з одного положення рівноваги в інший. Відхилення спектрів діелектричної релаксації від дебаєвського пояснюється існуванням структурних неоднорідностей в об'ємі зразка, які приводять до виникнення розподілу висот потенціальних бар'єрів і частот коливань в положенні рівноваги.

Крім такого представлення про релаксаційні процеси на молекулярному рівні, останнім часом використовується представлення про рух кінетичних елементів в потенціальному рельєфі, який змінюється з часом. Ця зміна може бути викликана великими флуктуаціями локального оточення кінетичного

елемента, при чому характерний час існування локального оточення передбачається великими, у порівнянні з часом переходу між рівноважними положеннями, при чому більш низькотемпературний (β) процес зв'язують з активаційними переходами, а високотемпературний (α) – з релаксацією оточення.

Також існує мікроскопічна модель діелектричної релаксації, зв'язана з дифузією дефектів. Передбачається, що переорієнтація кінетичного елемента відбувається не тільки шляхом обертальної дифузії або активаційного переходу, але і при переході дифузійного дефекту до нього на достатньо близьку відстань.

Для з'ясування ролі кожного з перерахованих механізмів молекулярної рухомості зазвичай недостатньо даних по вивченню діелектричної релаксації, оскільки іноді декілька з них придатні для пояснення результатів експерименту. Необхідне проведення незалежних експериментів, в яких також проявляється молекулярна рухомість, а також залучення результатів структурних досліджень на різних рівнях молекулярної організації.

2.2. Активаційна модель

При розгляді процесу діелектричної релаксації на мікроскопічному рівні часто передбачається, що кожний кінетичний елемент (наприклад, молекула або частина молекули) в твердому стані має декілька рівноважних положень з мінімальною енергією, розділених потенціальними бар'єрами. Існування такого потенціального бар'єра обумовлено структурними особливостями твердого діелектрика. Частіше за все використовується модель з двома рівноважними положеннями, але зустрічаються і більш складніші.

Нехай в діелектрику є постійні диполі, кожен з яких може знаходитися в одному з двох можливих положень рівноваги з різною енергією.

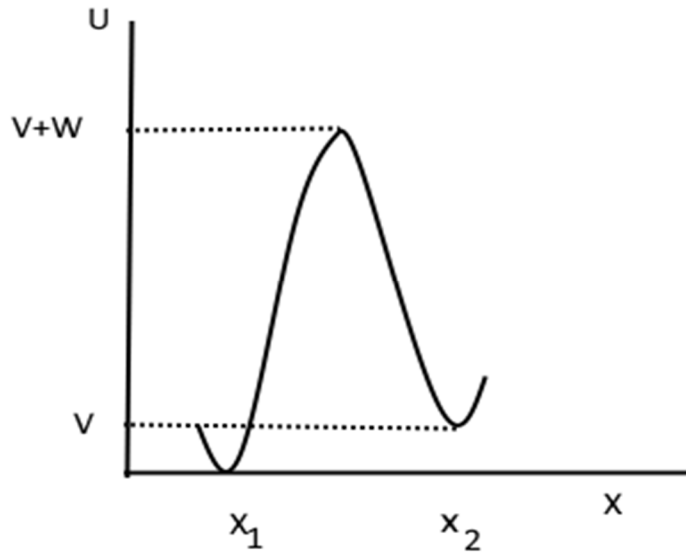


Рис. 2.1 Залежність потенційної енергії релаксатора від координат.

Передбачається, що в положенні рівноваги диполь зазнає коливання з енергією порядку kT , але в результаті флуктуації може отримати енергію, достатню для переходу над бар'єром (тобто активаційного) в інше рівноважне положення.

Передбачаються також, що підсистема диполів з кожної сторони бар'єра рівноважна і переходить через бар'єр рідкісні ($U \gg kT$). Зазвичай кінетичні елементи, рух яких відбувається описаним вище способом, називаються релаксаторами.

Нехай система містить N релаксаторів в одиниці об'єму. В наступних позначеннях верхній індекс 0 відповідає відсутності зовнішнього поля.

Ймовірність переходу ω_{12}^0 і ω_{21}^0 при цьому можна записати у вигляді

$$\omega_{12}^0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{U+V}{kT}\right) \quad (2.38)$$

$$\omega_{21}^0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

тут ω_0 - частота коливань диполя в положенні рівноваги, ω_{12}^0 - ймовірність переходу з положення 1 в положення 2, ω_{21}^0 - теж саме для оберненого переходу.

Тоді, якщо N_1^0 - число релаксаторів в положенні 1, N_2^0 - теж саме в положенні 2, то справедливо

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1^0}{dt} &= -N_1^0 \omega_{12}^0 + N_2^0 \omega_{21}^0 \\ \frac{dN_2^0}{dt} &= N_1^0 \omega_{12}^0 - N_2^0 \omega_{21}^0 \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

Оскільки система знаходиться в динамічній рівновазі, то

$$\frac{d(N_1^0 - N_2^0)}{dt} = 0$$

і звідси

$$N_1^0 \omega_{12}^0 = N_2^0 \omega_{21}^0 \quad (2.40)$$

Також з (2.39) слідує

$$N_1^0 + N_2^0 + N = \text{const}$$

При накладанні слабкого зовнішнього електричного поля \vec{E} відбуваються лише зміни ймовірності переходу

$$\begin{aligned} \omega_{12} &= \omega_{12}^0 \exp(-\mu_{11}E/2kT) \\ \omega_{21} &= \omega_{21}^0 \exp(\mu_{11}E/2kT) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Метою розрахунку є вираження феноменологічних сталих систем – лінійної електричної сприйнятливості χ^* і діелектричної проникності ε^* через параметри мікроскопічної моделі релаксатора. Тому передбачається, що в розкладанні (2.41) можна обмежитися лінійними по полю E членами, що справедливо у випадку слабких полів, який розглядається ($\mu_{11}E \ll kT$).

Тоді

$$\left\{ \begin{aligned} \omega_{12} &\approx \omega_{12}^0 \left(1 - \frac{\mu_{11}E}{2kT}\right) \equiv \omega_{12}^0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \\ \omega_{21} &\approx \omega_{21}^0 \left(1 + \frac{\mu_{11}E}{2kT}\right) \equiv \omega_{21}^0 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right), \alpha \ll 1 \end{aligned} \right. \quad (2.42)$$

Тут $\mu_{11} = |\vec{\mu}| \cos \theta$ - проекція дипольного моменту $\vec{\mu}$ на напрямок зовнішнього електричного поля \vec{E} , $E = |\vec{E}|$.

Поляризацію \vec{P} можна представити у вигляді

$$|\vec{P}| = P = \chi_{\infty} E + (\chi^* - \chi_{\infty}) \vec{E} = \chi_{\infty} \vec{E} + n(E) \mu_{11} \quad (2.43)$$

де $\chi_{\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi^*$, χ^* - комплексна електрична сприйнятливість, n - зміна населеності положень 1 і 3 після накладання поля E , яке визначається співвідношеннями

$$\begin{cases} N_1 = N_1^0 + n \\ N_2 = N_2^0 - n \end{cases} \quad (2.44)$$

Рівняння (2.39) залишаються справедливими і в цьому випадку з урахуванням (2.42)

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -N_1 \omega_{12} + N_2 \omega_{21} \\ \frac{dN_2}{dt} = N_1 \omega_{12} - N_2 \omega_{21} \end{cases} \quad (2.45)$$

Тоді з рівняння (2.45) із врахуванням (2.42) і (2.44) можна отримати рівняння для знаходження n

$$\frac{dN_1^0}{dt} = \frac{dn}{dt} = -(N_1^0 + n) \omega_{12}^0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) + (N_2^0 - n) \omega_{21}^0 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

Розкриваючи дужки, використовуючи умову (2.40) та нехтуючи членом порядку $n \cdot \alpha$, беручи до уваги все вищесказане, отримаємо остаточно

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau} = N_1^0 \omega_{12}^0 \frac{\mu E}{kT} \quad (2.46)$$

Тут

$$\tau = [\omega_{12}^0 - \omega_{21}^0]^{-1} \quad (2.47)$$

У випадку періодичного зовнішнього поля

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2.48)$$

можна шукати частковий розв'язок (2.46)

у вигляді

$$n = n_0 \exp[i(\omega t - \psi)] \quad (2.49)$$

Вводячи позначення

$$N_1^0 \omega_{12}^0 \frac{\mu_{11} E}{kT} = A \quad (2.50)$$

підставляючи (2.48) і (2.49) у (2.46) та враховуючи, що A - дійсне число, можна сказати, що

$$\operatorname{tg} \psi = \omega \tau, \quad n_0 = A \tau (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2}$$

і остаточно,
$$n = A \tau \exp(i\omega t) / (1 + i\omega \tau)$$

Використовуючи визначення τ та A (2.47), (3.50), а також співвідношення (2.38) і (2.40), можна показати, що

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega_0} \frac{\exp(U/kT)}{1 + \exp(-V/kT)} \quad (2.51)$$

і

$$A \tau = \frac{N \mu_{11} E_0 \exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \quad (2.52)$$

Тоді

$$n = \frac{N \mu_{11} E_0 \exp(-V/kT)}{kT [1 + \exp(-V/kT)]^2} \cdot \frac{\exp(i\omega t)}{1 + i\omega \tau}$$

Підставляючи (2.52) в (2.43), усереднюючи по всім напрямкам диполів і прирівнюючи коефіцієнти при E , маємо

$$\chi^* - \chi_\infty = \frac{\overline{N \mu_{11}^2}}{kT} \cdot \frac{\exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \cdot \frac{1}{1 + i\omega \tau}$$

У випадку ізотропного діелектрика

$$\overline{\mu_{11}^2} = \mu^2 \overline{\cos^2 \Theta} = \frac{1}{3} \mu^2$$

Враховуючи, що $\varepsilon^* = 1 + 4\pi \chi^*$

отримаємо

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N\mu^2}{3kT} \cdot \frac{\exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.53)$$

що співпадає з феноменологічним виразом для ε^* у випадку одного часу релаксації, якщо покласти

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N\mu^2}{3kT} \cdot \frac{\exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \quad (2.54)$$

3. Напівфеноменологічна теорія релаксаційного процесу

3.1. Наближення одного часу релаксації.

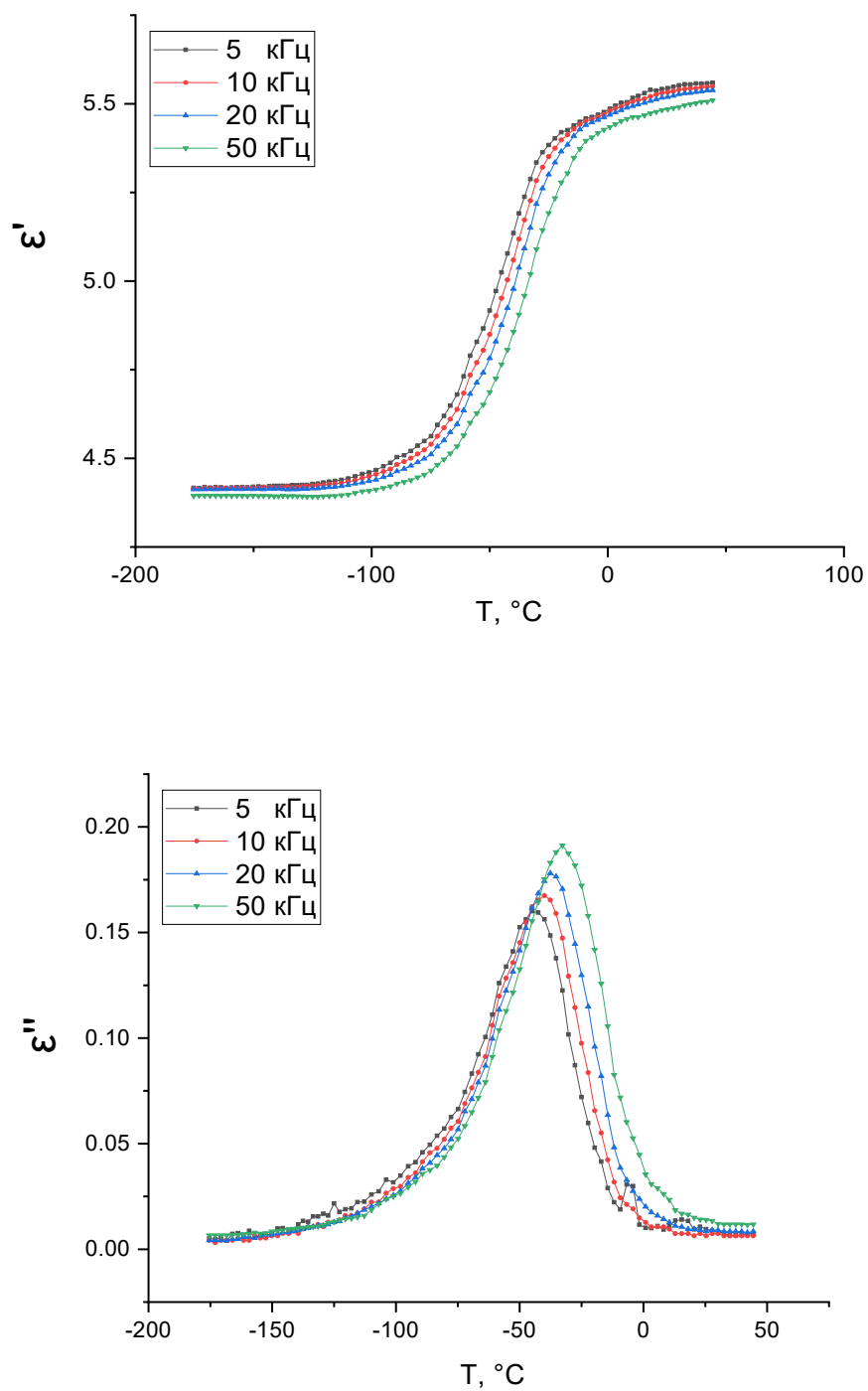


Рис.3.1. Залежність дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності для ПОМ.

Використаємо модельні уявлення розвинуті в розділі 2 для опису діелектричної релаксації в кристалічному полімері. Для прикладу виберемо поліоксиметилен (ПОМ). На температурних залежностях $\varepsilon'(T)$ спостерігаються плече, положення якого зсувається в область високих температур при зростанні частоти. На температурних залежностях $\varepsilon''(T)$ спостерігаються зсув максимуму до високих температур при збільшенні частоти ω , при цьому зростає його висота $\varepsilon''(T)$ (рис.3.1). При $T \gg T_{\max}$ ε'' не залежить від температури T та дуже мале.

Таку поведінку діелектричних властивостей ПОМ можливо описати якісно, використовуючи уявлення про систему ідентичних релаксаторів, кожен з яких може знаходитись в двох положеннях рівноваги з енергіями V_1 та V_2 ($V = V_1 - V_2 > 0$), які розділені потенціальним бар'єром. Поведінка такої системи в електричному полі детально розглянуто в параграфі 2.2.

Час релаксації τ та внесок релаксаторів в діелектричну проникливість ізотропної системи $\Delta\varepsilon$ виражаються через параметри мікроскопічної моделі релаксаторів наступним чином (див. 2.2. ф-ли (2.51) та (2.54)) ($U \gg V$)

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega_0} \frac{\exp(U/kT)}{1 + \exp(-V/kT)} \cong \tau_0 \exp(U/kT) \quad (3.1)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N\mu^2}{3kT} \frac{\exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \quad (3.2)$$

$$\text{тут } \varepsilon_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon', \varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon', N\mu^2 = M^2$$

ω_0 - частота коливань релаксатора біля положення рівноваги,

$\mu^2 = \alpha^2 m^2$ - квадрат ефективного дипольного моменту релаксатора,

$$\vec{m} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2, m = |\vec{m}|$$

\vec{x}_1, \vec{x}_2 - молекулярні (без урахування оточення) дипольні моменти релаксатора в положенні рівноваги 1 та 2; α^2 - параметр, який враховує відмінність внутрішнього електричного поля, яке діє на релаксатор, від

макроскопічного поля; N - об'ємна концентрація релаксаторів, T - температура, k - стала Больцмана.

В подальшому будемо використовувати позначення

$$u = U/k \quad \text{та} \quad v = V/k$$

де u та v мають розмірність температури.

Для даної моделі існує тільки один час релаксації, тому для дійсної ε' та уявної ε'' частин комплексної діелектричної проникливості ε^* справедливі формули Дебая

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+\omega^2\tau^2} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (3.4)$$

Введемо змінні $x = T^{-1}$, $y = vx$ та $z = \ln \omega\tau$, що дозволить з урахуванням (3.2) записати (3.3) та (3.4) наступним чином:

$$\varepsilon' - \varepsilon_{\infty} = \frac{4\pi M^2}{3v} \xi(y) F_1(z) \quad (3.5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{4\pi M^2}{3v} \xi(y) F_2(z) \quad (3.6)$$

де $F_1(z) = e^{-z}/(e^{-z} + e^z)$; $F_2(z) = (e^{-z} + e^z)^{-1}$;

$$\xi(y) = y \exp(-y)/[1 + \exp(-y)]^2$$

На рис.3.2 та рис.3.3 приведені графіки функцій $F_1(z)$, $F_2(z)$, $\xi(y)$

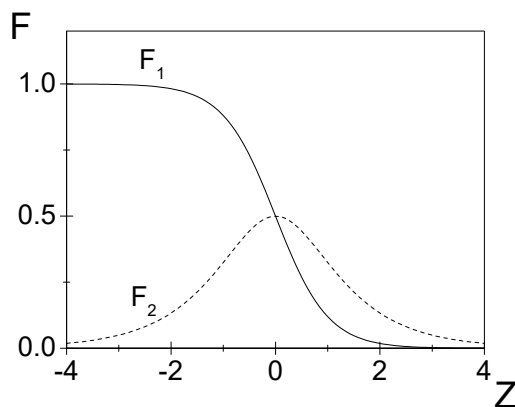


Рис.3.2 Графіки функцій $F_1(z)$ та $F_2(z)$

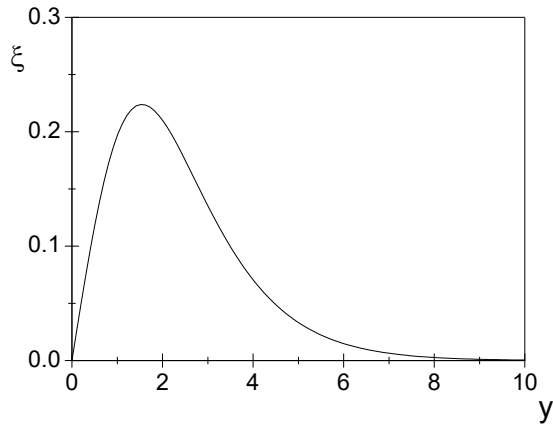


Рис.3.3 Графіки функцій $\xi(y)$.

Напівширина максимуму $F_2(z)$ при $z = 0$ (ширина піку на половині його висоти) легко визначається і дорівнює

$$\Delta z_{0.5} = 2 \ln(2 + \sqrt{3})$$

з урахуванням співвідношення (3.1) на залежності $F_2(z)$ їй відповідає

$$\Delta x_{0.5}^{(F)} = 2 \ln(2 + \sqrt{3})/u \quad (3.7)$$

Максимум $\xi(y)$ має півширину

$$\Delta y_{0.5} = 2.875$$

які на залежності $\xi(x)$ відповідає

$$\Delta x_{0.5}^{(\xi)} = 2.875/v$$

Відповідно до моделі $u \gg v$ (параграфу 2.2) і

$$\Delta x_{0.5}^{(\xi)} / \Delta x_{0.5}^{(F)} \sim u/v \gg 1$$

тобто максимум $\xi(x)$ значно ширше ніж пік на $F_2(x)$ і, відповідно, функція $\xi(x)$ в межах піка $F_2(x)$ змінюється несуттєво.

Тому можна вважати, що положення максимуму на залежності $\varepsilon''(x)$ та його півширина визначається головним чином функцією $F_2(z)$ в той час як його висота залежить від $\xi(y)$ при $x = x_{\max} = T_{\max}^{-1}$, тобто $\varepsilon''(x_{\max}) \sim \xi(vx_{\max})$.

З умови максимуму $F_2(z)$ $z = \ln \omega \tau = 0$ випливає з урахуванням (3.1) співвідношення

$$y = \ln \omega = -\ln \tau_0 - ux \quad (3.8)$$

Побудуємо залежність $\ln f \left(\frac{1}{T} \right)$ рис.3.4, де $f = \omega/2\pi$, використовуючи залежність $\varepsilon''(T)$ (рис.3.1)

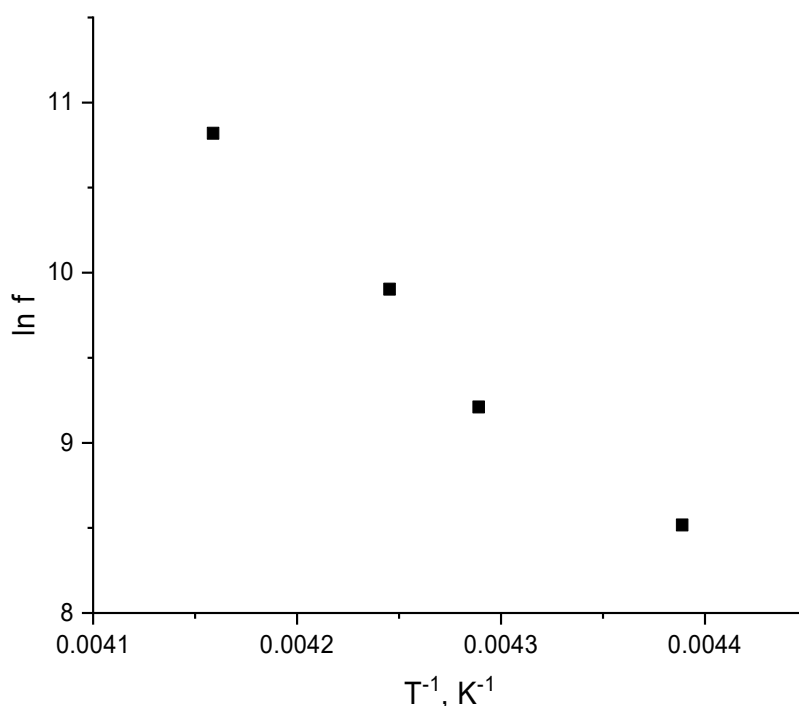


Рис.3.4. Залежність $\ln f \left(\frac{1}{T} \right)$ для ПОМ.

Використаємо рівняння (3.8) апроксимуємо залежність з рис.3.4 та визначимо параметри релаксаційного процесу. Результати представлені в таблиці 3.1.

Використаємо залежність дійсної частини діелектричної проникності $\varepsilon'(T)$ рис.3.1. З цієї залежності визначимо $\Delta\varepsilon(x)$ в області температур $T > T_{\max}$, де ε'' не залежить від температури, для розрахунку параметрів моделі ν та M_δ^2 з співвідношень (3.9). При цьому в якості ε_∞ вибиралось значення ε' в області

$T < T_{\max}$, де ε'' не залежить від температури та мале, бо при $\omega\tau \gg 1$ (низькі температури чи високі частоти) з (3.3) та (3.4) слідує $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ і $\varepsilon'' = 0$.

Результати розрахунку ν та M_{δ}^2 для ПОМ в таблиці 3.1.

Таблиця 4.1. Значення енергії активації, різниці між рівнями та зміні дипольного моменту.

Зразок	U_1 кДж/моль	U_2 кДж/моль	V кДж/моль	M_{δ}^2 кДж/моль
ПОМ	83	70	3.9	3.4

$$1 \text{ кДж/моль} = 0,24 \text{ ккал/моль} = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ еВ} = 1,66 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 120,14 \text{ К}$$

Величину енергії активації спостерігаемого релаксаційного процесу можливо визначить за даними експерименту ще іншим методом.

Можна використати формулу (3.7) для півширини функції $F_2(x)$, яка, як показано вище, при слабкій залежності $\Delta\varepsilon$ від x відповідає півширині максимуму на експериментально отриманій залежності $\varepsilon''(x)$.

Енергія активації u може бути визначена також при використанні площі $S(\omega)$ під максимумом $\varepsilon''(x)$. У випадку незалежності $\Delta\varepsilon$ від температури вираз який пов'язує u та $S(\omega)$

$$u^{-1} = \frac{2}{\pi} \frac{S(\omega)}{\Delta\varepsilon} \quad (3.10)$$

Цей вираз можна використовувати при слабкій залежності $\Delta\varepsilon$ від x , при цьому

$$u^{-1} = \frac{2}{\pi} \frac{S(\omega)}{\Delta\varepsilon(x_{\max})} \quad (3.11)$$

Співвідношення (3.11) використаємо для розрахунку енергії активації U_2 для ПОМ, при цьому величина $\Delta\varepsilon(x_{\max})$ отримувалась лінійною екстраполяцією

експериментальної залежності $\varepsilon'(x) - \varepsilon_\infty$ в область $x = x_{\max}$. Результат розрахунку U_2 приведений в таблиці 3.1.

Якщо ця модель релаксаційного процесу застосовна до процесу низькотемпературної діелектричної релаксації в ПОМ, то отримані при обробці результатів експерименту величини u_1 та u_2 повинні співпадати, тобто повинні бути $u_1 = u_2$.

З таблиці 3.1 видно, що це не відповідає дійсності.

Таким чином, хоча спостерігаємо особливість релаксаційного процесу якісно пояснюється в моделі ідентичних релаксаторів, кожний з яких може займати одне з двох можливих енергетичних нееквівалентних положень рівноваги, розділених потенціальним бар'єром, але кількісне порівняння з експериментом засвідчує недостатність (недоліки) моделі для опису низькотемпературної діелектричної релаксації в ПОМ. Однак те, що уявлення про активаційну природу спостерігаємих процесів низькотемпературної діелектричної релаксації в ПОМ не протирічить експерименту, можливо вважати встановленим бо виконується головна умова застосовності активаційної моделі $u \gg kT_{\max}$ (табл.3.1).

3.2. Система неідентичних релаксаторів та визначення деяких її характеристик з експерименту.

В параграфі 3.1. показано, що модель релаксаційного процесу, яка припускає існування одного часу релаксації, непридатна для опису низькотемпературної діелектричної релаксації в ПОМ. Ми вважаємо, що ця невідповідність викликана існуванням спектра часів релаксації. Причини виникнення такого спектру можуть бути різні.

Однією з причин є мікроскопічна неоднорідність зразка. Іншою можливою причиною може бути наявність у релаксаторах декількох рівноважних станів замість двох, як припускається в розглянутій вище моделі.

Оскільки перша причина виникнення спектра існує завжди, в той же час як друга виникає тільки для деяких конкретних типів релаксаторів, ми будемо припускати, що існування спектру часу релаксації в нашому випадку обумовлено виключно наявністю мікроскопічної неоднорідності зразка.

Вважаємо, що неоднорідність зразка призводить до розподілу релаксаторів по u та τ_0^{-1} .

Однак, можуть відрізнятися всі параметри, які характеризують релаксатор в тому числі v та μ^2 . Причини розподілу релаксаторів по v можуть бути пов'язані з розподілом ефективних дипольних релаксаторів μ , що може бути наслідком залежності внутрішнього електричного поля (яке характеризується α^2) від координат релаксатора.

При наявності спектру часів релаксації $f(\tau)$ для дійсної ε' та уявної ε'' частини комплексної діелектричної проникності вірні співвідношення:

$$\varepsilon'(\omega, x) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{\delta\varepsilon(\tau)f(\tau)}{1+\omega^2\tau^2} d\tau \quad (3.12)$$

$$\varepsilon''(\omega, x) = \int_0^\infty \delta\varepsilon(\tau) \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} f(\tau) d\tau \quad (3.13)$$

де $f(\tau)d\tau$ - імовірність існування релаксатора з $\tau \in [\tau, \tau + d\tau]$, $\delta\varepsilon(\tau)$ - вклад релаксатора з $\tau \in [\tau, \tau + d\tau]$ в діелектричну проникність системи, $\omega = 2\pi f$ - колова частота та

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1 \quad (3.14)$$

Згідно нашого припущення в результаті мікроскопічної неоднорідності зразка твердого полімеру існує розподіл релаксаторів по u , τ_0 , v та μ , яке обумовлене наявністю спектру часів релаксації, тобто

$$f(\tau)d\tau \equiv f_4(\tau_0, u, v, \mu) d\tau_0 du dv d\mu \quad (3.15)$$

і для τ та $\delta\varepsilon(\tau)$ справедливі формули (3.1) та (3.2).

Тоді (3.12) та (3.13) можна записати у вигляді

$$\varepsilon'(x, \omega) - \varepsilon_\infty = \int \int_0^\infty \int \delta\varepsilon(x, v, \mu) (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} f_4 d\tau_0 du dv d\mu \quad (3.16)$$

$$\varepsilon''(x, \omega) = \int \int_0^\infty \int \delta\varepsilon(x, v, \mu) \omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} f_4 d\tau_0 du dv d\mu \quad (3.17)$$

Використовувати вирази (3.16) та (3.17) при обробці результатів експерименту важко, однак можливо отримати деяку корисну інформацію про систему неідентичних релаксаторів в різних граничних випадках.

Дійсно, при $\omega\tau \ll 1$ (високі температури або низькі частоти)

$$\varepsilon''(x, \omega) \approx 0$$

$$\begin{aligned} \varepsilon'(x, \omega) - \varepsilon_\infty &= \int_0^\infty \int d\varepsilon(x, v, \mu) dv d\mu \int_0^\infty \int f_4(\tau_0, u, v, \mu) d\tau_0 du \equiv \\ &\equiv \int_0^\infty \int \delta\varepsilon(x, v, \mu) f_2(v, \mu) dv d\mu = \overline{\delta\varepsilon}(x) = \Delta\varepsilon(x) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Якщо $\omega\tau \gg 1$ (низькі температури або високі частоти), то

$$\varepsilon''(x, \omega) \approx 0$$

$$\varepsilon'(x, \omega) \approx \varepsilon_\infty \quad (3.19)$$

Використовуючи залежність $\varepsilon'(x)$ при $\omega = \text{const}$ (рис.3.1), можливо визначити ε_∞ , а також $\Delta\varepsilon(x)$ в деякому інтервалі (x', x'') . Змінюючи ω , наприклад, збільшуючи її, можливо визначати $\Delta\varepsilon(x)$ при менших x (при більш високих T)..

У випадку системи неідентичних релаксаторів використання $\varepsilon'(x)$ та $\varepsilon''(x)$ дозволяє отримати важливу інформацію про характеристику таких систем, яку можна використовувати при аналізі конкретних молекулярних моделей релаксаційного процесу. Якщо припустити, що розподіл релаксаторів по u , τ_0 , з одного боку, і по v та μ , з іншого боку, незалежні, то з загальних виразів (3.16) та (3.17) при цьому витікають наступні співвідношення

$$(f_4(u, \tau_0, v, \mu) = \tilde{f}_2(u, \tau_0) \cdot f_2(v, \mu)) \quad (3.20)$$

$$\varepsilon'(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \int \int_0^\infty \tilde{f}_2(u, \tau_0) \frac{dud\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2ux)} + \varepsilon_\infty \quad (3.21)$$

$$\varepsilon''(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \int \int_0^\infty \tilde{f}_2(u, \tau_0) \frac{\omega \tau_0 \exp(ux) dud\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2ux)} \quad (3.22)$$

де $\Delta\varepsilon(x)$ визначається згідно (3.18). В подальшому ми будемо припускати, що умова (3.20) виконана, оскільки розподіл $\tilde{f}_2(u, \tau_0)$ виникає в нашій моделі із-за неоднорідності ближнього оточення релаксатора, в той час як $f_2(v, \mu)$ може визначатись властивостями всієї системи, яка включає релаксатори.

Визначимо $\overline{M^2}$

Як показано вище (формула 3.18, при $\omega\tau \ll 1$ ($x \in (x', x'')$)) на рис. 3.1)

$$\varepsilon'(x, \omega) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon(x) = \int_0^\infty \int \delta\varepsilon(x, v, \mu) f_2(v, \mu) dv d\mu$$

Будемо припускати незалежність випадкових величин v та μ , тобто

$$f_2(v, \mu) = f(v)\phi(\mu) \quad (3.23)$$

Тоді

$$\Delta\varepsilon(x) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{x \exp(-vx)}{(1 + \exp(-vx))^2} \left(\int_0^\infty M^2(\mu) \phi(\mu) d\mu \right) dv = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{\overline{M^2} x \exp(-vx) f(v) dv}{(1 + \exp(-vx))^2}$$

де $M^2 = N\mu^2$

Ведемо позначення

$$K(x, v) = \frac{4\pi}{3} \frac{x \exp(-vx)}{(1 + \exp(-vx))^2}$$

$$F(v) = \overline{M^2} f(v)$$

Отримаємо остаточно

$$\Delta\varepsilon(x) = \int_0^\infty K(x, v) F(v) dv \quad (3.24)$$

Співвідношення (3.24) являє собою інтегральне рівняння Фредгольма першого роду, в лівій частині якого знаходиться експериментально отримана

функція $\Delta\varepsilon(x)$. Розв'язок його дозволяє визначити функцію $F(v)$, а отже і величину $M^2 = N\mu^2 = \int_0^\infty F(v)dv$, яка пропорційна концентрації релаксаторів N .

Задача розв'язку інтегрального рівняння Фредгольма першого роду є некоректною, тому що незначні зміни лівої частини можуть сильно змінити $F(v)$. Для вирішення таких рівнянь використовують методи регуляризації. Ці методи використовують для знаходження розв'язку, крім експериментально отриманої функції $\Delta\varepsilon(x)$, також її похибку $\delta(\Delta\varepsilon)$.

Для використання будь якого метода регуляризації необхідно також вибрати кінцеву межу інтегрування в рівнянні (3.24) з фізичних міркувань. Виходячи з умов застосовності активаційної моделі в нашому випадку, $v \ll u \approx 10^4 K$, на першому етапі ми постулювали, що існує деяка гранична величина $v = v_{max}$. Тоді замість (3.24) будемо вирішувати рівняння

$$\Delta\varepsilon(x) = \int_0^{v_{max}} K(x, v)F(v)dv \quad (3.25)$$

методом регуляризації Тихонова, причому інтервал $(0, v_{max})$ розбивається на невелику кількість відрізків. Результати отримані таким чином, мали характер оцінок.

Також рівняння (3.24) можна вирішувати по методу Лаврентьєва, причому для вибору v_{max} використовувати оригінальний алгоритм. Отримувались з експериментальної залежності $\Delta\varepsilon(x)$ величини $\overline{M^2} = \int_0^{v_{max}} F(v)dv$, які приведені в таблиці 3.2 для ПОМ.

3.3 Енергія активації в моделі неідентичних релаксаторів.

У випадку системи ідентичних релаксаторів для визначення енергії активації, яка характеризує висоту потенціального бар'єру, який долає релаксатор, зазвичай використовується залежність Арреніуса (формула (3.8))

$$\ln\omega = -\ln\tau_0 - u/x$$

Крім цього, можна використовувати для знаходження u напівширини максимуму на $\varepsilon''(x)$, а також площу під максимумом $\varepsilon''(x)$ (формули 3.7 та 3.11). Якщо релаксацийний процес характеризується одним часом релаксації, то величина u не залежить від методу розрахунку.

Часто ці ж формули використовуються і тоді, коли умова рівності величин u , отриманих різними методами, не виконується, що свідчить про наявності спектру часів релаксації. При цьому кажуть про деяку «ефективну» енергію активації. Таку величину можна застосовувати в якості оцінки, однак використання її при аналізі конкретних молекулярних моделей не завжди виправдано.

Крім того, залежність Арреніуса (рис. 3.2), побудована по експериментальним точкам, часто відрізняється від прямої.

В подібних випадках релаксацийний процес має кооперативну природу, оскільки «ефективна» енергія активації $U_{ef} = -\frac{dy}{dx}$, а відповідно, і спектр часів релаксації залежить від температури.

Покажемо, що кривизна залежності Арреніуса може бути пояснена в моделі неідентичних релаксаторів як результат розподілу релаксаторів по висотам потенціальних бар'єрів u без застосування уявлень про кооперативні ефекти та температурної залежності спектрів часів релаксації.

Щоб спростити подальші викладення, ми передбачаємо, що розподіл релаксаторів по u та τ_0 незалежні, тобто

$$\overline{f_2}(\tau_0, u) = \phi(\tau_0) \cdot \psi(u) \quad (3.26)$$

Крім того, нехай

$$\phi(\tau_0) = \delta(\tau_0 - \overline{\tau_0}) \quad (3.27)$$

Величину $\varepsilon''(x, \omega)$ можна записати у вигляді (розділ 3.2)

$$\varepsilon''(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \int_0^\infty \int \overline{f_2}(\tau_0, u) \frac{\omega \tau_0 \exp U_x d\tau_0 du}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2ux} \quad (3.28)$$

Підставляючи (3.26) та (3.27) в (3.28) та інтегруючи по τ_0 , отримуємо

$$\varepsilon''(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \int_0^\infty \psi(u) \frac{\omega\bar{\tau}}{1+\omega^2\tau^2} du \quad (3.29)$$

Введемо змінну

$$z = \ell n \omega \bar{\tau} = \ell n \omega \bar{\tau}_0 \exp U_x$$

Тоді

$$\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} = \frac{1}{e^z + e^{-z}} = \frac{1}{2\cosh z} F(z)$$

Розкладемо функцію $F[z(u)]$ під знаком інтеграла (3.29) в степеневий ряд по u з центром $U = \langle u \rangle = \int_0^\infty u\psi(u)du$

$$F[z(u)] = F(\langle u \rangle) + \frac{dF}{du} |_{u=\langle u \rangle} (u - \langle u \rangle) + \frac{1}{2!} \frac{d^2F}{du^2} (u - \langle u \rangle)^2 + \dots$$

Введемо позначення $\mu_p = \int_0^\infty (u - \langle u \rangle)^p \psi(u)du$, $p = 1, 2, 3, \dots$

$\varepsilon''(x, \omega)$ можна уявити у вигляді розкладу по центральним моментам μ_p функції розподілу $\psi(u)$. З визначення $\mu_1 = 0$. Маємо

$$\varepsilon''(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \left[F(\langle u \rangle) + \frac{1}{2} \mu_2 \frac{d^2F}{du^2} |_{u=\langle u \rangle} + \frac{\mu_3}{6} \frac{d^3F}{du^3} |_{u=\langle u \rangle} + \dots \right] \quad (3.30)$$

Знайдемо похідні $\frac{d^p F}{du^p}$

$$\frac{dF}{du} = \frac{dF}{dz} \frac{dz}{du} = x \frac{dF}{dz}$$

$$\frac{d^2F}{du^2} = \frac{d^2F}{dz^2} \left(\frac{dz}{du} \right)^2 + \frac{dF}{dz} \frac{d^2z}{du^2} = x^2 \frac{dF}{dz}$$

Так як всі $\frac{d^p F}{du^p} = 0$ при $p > 1$.

Використовуючи метод математичної індукції, можна показати, що

$$\frac{d^p F}{du^p} = x^p \frac{d^p F}{dz^p} \equiv x^p F^{(p)}(z), \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

Тоді (3.30) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned}\varepsilon''(x, \omega) &= \Delta\varepsilon(x) \left[F(\bar{z}) + \frac{x^2}{2!} \mu_2 F^{(2)}(z) + \frac{x^3}{3!} F^{(3)}(\bar{z}) + \dots \right] = \\ &= \Delta\varepsilon(x) \left[F(\bar{z}) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p}}{(2p)!} \mu_{2p} F^{(2p)}(\bar{z}) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p+1}}{(2p+1)!} \mu_{2p+1} F^{(2p+1)}(\bar{z}) \right] \quad (3.31)\end{aligned}$$

де $\bar{z} = \ell n \omega \bar{\tau}_0 \exp\langle u \rangle x$

Розкладемо $\varepsilon''(x, \omega)$ в ряд по степеням \bar{z} в околі $\bar{z} = 0$. $F(\bar{z})$ - парна функція, тобто $F(\bar{z}) = F(-\bar{z})$, і її ряд містить тільки парні степені \bar{z} .

$$F(\bar{z}) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\bar{z}^2}{z!} + \frac{5}{4} \bar{z}^4 - \frac{61}{6!} \bar{z}^6 + \dots \right) \quad (3.32)$$

Диференціюючи співвідношення (3.32) по \bar{z} , можна показати, що розклад похідних парного порядку $F^{(2p)}(\bar{z})$ містить тільки парні степені \bar{z} , тобто

$$F^{(2p)}(\bar{z}) = \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i^{(2p)} \bar{z}^{2i}, \quad p=1,2,3\dots \quad (3.33)$$

Аналогічно можна показати, що розклад похідних непарного порядку $F^{(2p+1)}(\bar{z})$ містить тільки непарні степені \bar{z} , тобто

$$F^{(2p+1)}(\bar{z}) = \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i^{(2p+1)} \bar{z}^{2i+1}, \quad p=0,1,2,3\dots \quad (3.34)$$

ϵ_i^j - дійсні коефіцієнти розкладу.

Похідні $F^{(p)}(\bar{z})$ легко знаходяться прямим диференціюванням $F(\bar{z})$. Знайдемо декілька членів ряду (3.31) в явному вигляді

$$\varepsilon''(x, \omega) \cong \frac{\Delta\varepsilon(x)}{2ch\bar{z}} \left[1 + \frac{x^2\mu^2}{2} \left(1 - \frac{2}{ch^2\bar{z}} \right) - \frac{x^3\mu_3}{6} th\bar{z} \left(1 - \frac{6}{ch^2\bar{z}} \right) + \frac{x^4\mu_4}{24} \left(1 - \frac{20}{ch^2\bar{z}} + \frac{24}{ch^4\bar{z}} \right) \right] \quad (3.35)$$

$\Delta\varepsilon(x)$ повільно змінюється в області існуючих значень \bar{z} , а $F(z) = \frac{1}{2ch\bar{z}}$ має максимум при $\bar{z} = 0$. Тому можна припустити, що максимум $\varepsilon''(x, \omega)$ також досягається в деякому околі $\bar{z} = 0$.

Обмежуючись членами $O(z^2)$ та $O(z)$ в розкладі для парних та непарних похідних (3.32) та (3.33) відповідно, отримаємо

$$F^{(0)}(\bar{z}) \equiv F(\bar{z}) = \epsilon_0^{(0)} + \epsilon_2^{(0)} \bar{z}^2$$

$$F^{(2p)}(\bar{z}) \equiv \epsilon_0^{(2p)} + \epsilon_2^{(2p)} \bar{z}^2$$

$$F^{(2p+1)}(\bar{z}) = \epsilon_1^{(2p+1)} \bar{z}^2 \quad (3.36)$$

Підставляючи (3.36) в (3.31), будемо мати з точністю $O(z^3)$

$$\begin{aligned} \varepsilon''(x, \omega) \approx \Delta \varepsilon(x_m) \left[\epsilon_0^0 + \epsilon_2^0 \bar{z}^2 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p}}{(2p)!} \mu_{2p} \epsilon_0^{(2p)} + \bar{z}^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p}}{(2p)!} \mu_{2p} \epsilon^{(2p)} + \right. \\ \left. \bar{z} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p+1}}{(2p+1)!} \mu_{2p+1} \epsilon_1^{(2p+1)} \right] \quad (3.37) \end{aligned}$$

Диференціюючи (3.37) по x та враховуючи, що $\frac{d\bar{z}}{dx} = \langle u \rangle$, отримуємо

умову максимуму $\varepsilon''(x, \omega)$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon''}{dx} \approx \Delta \varepsilon(x_m) \left[2\epsilon_2^0 \bar{z} \langle u \rangle + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2p}{(2p)!} x^{2p-1} \mu_{2p} \epsilon_0^{(2p)} + \right. \\ \left. + 2\bar{z} \langle u \rangle \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p}}{(2p)!} \mu_{2p} \epsilon_2^{(2p)} + \bar{z}^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2p}{(2p)!} x^{2p-1} \mu_{2p} \epsilon_2^{(2p)} + \langle u \rangle \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p+1}}{(2p+1)!} \mu_{2p+1} \epsilon_1^{(2p+1)} + \bar{z} \times \right. \\ \left. \times \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2p+1}{(2p+1)!} x^{2p} \mu_{2p+1} \epsilon_1^{(2p+1)} \right] = 0 \quad (3.38) \end{aligned}$$

Знехтуємо членом $O(z^2)$. Тоді

$$\begin{aligned} \bar{z} = - \frac{\sum_{p=1}^{\infty} \left[\frac{x^{2p+1}}{(2p+1)!} \mu_{2p+1} \epsilon_1^{(2p+1)} \langle u \rangle + \frac{x^{2p-1}}{(2p-1)!} \mu_{2p} \epsilon_0^{(2p)} \right]}{\sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^{2p}}{(2p)!} [2\langle u \rangle \mu_{2p} \epsilon_2^{(2p)} + \mu_{2p+1} \epsilon_1^{(2p+1)}] + 2\epsilon_2^0 \langle u \rangle} \equiv \frac{\sum_{p=1}^{\infty} [c_{2p+1} x^{2p+1} + c_{2p-1} x^{2p-1}]}{2\epsilon_2^0 \langle u \rangle + \sum_{p=1}^{\infty} c_{2p} x^{2p}} \equiv \frac{P(x)}{Q(x)} \quad (3.39) \end{aligned}$$

і залежність Арреніуса має вигляд

$$y = -\langle u \rangle x - \ln \bar{\tau}_0 + \frac{P(x)}{Q(x)} \quad (3.40)$$

Таким чином, для системи неідентичних релаксаторів залежність Арреніуса може відрізнятися від лінійної, відповідно, звичайно одержувана величина «ефективної» енергії активації $u_{ef} = -\frac{dy}{dx}$ буде залежати від температури. Однак, як показано вище, це не є переконливим доказом температурної залежності реально існуючого розподілу релаксаторів по висотам потенціальних бар'єрів $\psi(u)$.

В подальшому припускаємо, що функція розподілу релаксаторів по різних параметрам не залежить від температури в дослідженому температурному інтервалі.

Безпосередньо використовувати залежність (3.40) для визначення $\langle u \rangle$ важко, оскільки $P(x)$ та $Q(x)$ в явному вигляді невідомі. Тому в моделі неідентичних релаксаторів зручніше для визначення деяких характеристик розподілу релаксаторів по u використовують інші способи.

3.4. Визначення середньої оберненої енергії активації $\langle u^{-1} \rangle$

Як показано в параграфі 3.3. в системі неідентичних релаксаторів

$$\varepsilon''(x, \omega) = \Delta\varepsilon(x) \int \int_0^\infty \omega\tau(1 + \omega^2\tau^2)^{-1} \overline{f_2}(\tau_0, u) d\tau_0 du \quad (3.41)$$

та

$$\Delta\varepsilon(x) = \int \int_0^\infty \delta\varepsilon(x, v, \mu) f_2(v, \mu) dv d\mu \quad (3.42)$$

Функції $\varepsilon''(x, \omega)$ та $\Delta\varepsilon(x)$ можуть бути отримані експериментально при $\omega = \omega_1 = const$. Розглянемо інтеграл по x від відношення цих функцій ($\Delta\varepsilon \neq 0$)

$$J = \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(x, \omega_1)}{\Delta\varepsilon(x)} dx \quad (3.43)$$

Основний внесок в J дає область суттєвих значень $\varepsilon''(x, \omega)$, де $\varepsilon''(x, \omega)$ має різкий максимум, а $\Delta\varepsilon(x)$ - повільно спадає з x .

Тоді

$$J = \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(x, \omega_1)}{\Delta\varepsilon(x)} dx \approx \frac{1}{\Delta\varepsilon(x_m)} \int_0^\infty \varepsilon''(x, \omega_1) dx = \frac{S(\omega_1)}{\Delta\varepsilon(x_m)}$$

Де x_m - координата максимуму на експериментально отриманій залежності $\varepsilon''(x)$, $S(\omega_1)$ - площа під максимумом на залежності $\varepsilon''(x)$ при фіксованій частоті $\omega = \omega_1$.

З іншого боку

$$J = \int_0^\infty dx \int \int_0^\infty \omega_1 \tau (1 + \omega_1^2 \tau^2)^{-1} \overline{f_2}(\tau_0 u) d\tau_0 du \quad (3.44)$$

Змінюючи в правій частині порядок інтегрування та використовуючи формулу (3.1) для τ , отримуємо

$$J = \frac{S(\omega)}{\Delta\varepsilon(x_m)} = \int \int_0^\infty \overline{f_2}(\tau_0 u) d\tau_0 du \int_0^\infty \frac{\omega \tau_0 \exp u x dx}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2ux} \quad (3.45)$$

Внутрішній інтеграл легко береться за допомогою заміни $\omega \tau_0 \exp u x = z$

$$I(u, \tau_0) = \int_0^\infty \frac{\omega \tau_0 \exp u x dx}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2ux} = \frac{1}{u} \left[\frac{\pi}{2} - \arctg \omega \tau_0 \right]$$

При $\omega < 10^9$ другим доданком можна знехтувати, так як $\tau_0 \leq 10^{-11}$ с та

$$I(u, \tau_0) = \frac{\pi}{2u} \quad (3.46)$$

Підставляючи цей вираз в (3.45), отримуємо

$$\frac{\pi}{2} \int \int_0^\infty u^{-1} \overline{f_2}(\tau_0 u) d\tau_0 du = \frac{\pi}{2} \langle u^{-1} \rangle \quad (3.47)$$

Таким чином, площа під максимум на $\varepsilon''(x)$ при $\omega = \text{const}$ визначає середню обернену енергію активації релаксатора в системі неідентичних релаксаторів $\langle u^{-1} \rangle$

$$\langle u^{-1} \rangle = \frac{\pi}{2} \frac{S(\omega)}{\Delta\varepsilon(x_m)} \quad (3.48)$$

При цьому суттєво, що величина $\langle u^{-1} \rangle$ являє собою результат усереднення по двовимірній функції розподілу $\overline{f_2}(u, \tau_0)$ і характеризує тому не тільки розподіл релаксаторів по u , але деяким чином, і розподіл їх по τ_0 .

Величини $\langle u^{-1} \rangle$ для ПОМ, розраховані по формулі (3.46), приведені в таблиці 3.2.

3.5. Визначення середньої енергії активації $\langle u \rangle$

На залежностях $\varepsilon''(T)$ в області низькотемпературної діелектричної релаксації ПОМ (параграфі 3.1) добре помітно зростання висоти релаксаційного піка $\varepsilon''(T_{\max})$ при зростанні частоти та площу під цим піком $S_2(\omega)$

$$S_2(\omega) = \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon''(T) dT \quad (3.49)$$

Ця особливість спостерігаємого релаксаційного процесу в ПОМ якісно пояснюється в моделі з одним часом релаксації зростанням $\Delta\varepsilon$ з температурою.

В моделі неідентичних релаксаторів залежність $S_2(\omega)$ можна використовувати для отримання відомостей про деякі величини, які характеризують систему релаксаторів.

Як показано вище

$$\varepsilon''(T, \omega) = \Delta\varepsilon(T) \int \int_0^\infty \overline{f_2}(\tau_0, u) \frac{\omega \tau_0 \exp u/T d\tau_0 du}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2u/T} \quad (3.50)$$

Тут враховано $x^{-1} = T$.

Розділимо обидві частини співвідношення (3.50) на $\Delta\varepsilon(T) \neq 0$ та проінтегруємо по T в межах спостерігаємого релаксаційного піку

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\varepsilon''(T, \omega) dT}{\Delta\varepsilon(T)} = \int_0^\infty \overline{f_2}(\tau_0, u) d\tau_0 du \int_{T_1}^{T_2} \frac{\omega \tau_0 \exp u/T dT}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2u/T} \quad (3.51)$$

З експериментальних результатів для ПОМ видно (рис.3.1), що $\Delta\varepsilon(T)$ значно повільніше ніж $\varepsilon''(T)$, тому наближено можна записати

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\varepsilon''(T, \omega) dT}{\Delta\varepsilon(T)} \approx \frac{S_2(\omega)}{\Delta\varepsilon(T_m)} \quad (3.52)$$

Розглянемо внутрішній інтеграл в правій частині виразу (3.51)

$$I(\omega) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\omega \tau_0 \exp u/T dT}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp 2u/T} \equiv \int_{T_1}^{T_2} F(T) dT \quad (3.53)$$

Функція $F(T)$ має різкий максимум. Тому $I(\omega)$ можна оцінити, використовуючи наближені методи інтегрування швидко змінних функцій

$$I(\omega) \approx \sqrt{2\pi \frac{F^3(T_m)}{|F''(T_m)|}} \quad (3.54)$$

Диференціюючи підінтегральну функцію $F(T)$, визначимо T_m та $F''(T_m)$. Маємо

$$T_m = \frac{u}{\ell n \omega \tau_0}$$

$$F''(T_m) = -\frac{u^2}{T_m^4}$$

Остаточно

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{u}{(\ell n \omega \tau_0)^2} \quad (3.55)$$

Підставляючи (3.55) в (3.51) з урахуванням (3.52), отримаємо

$$\frac{S_2(\omega)}{\Delta \varepsilon(T_m)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\langle \frac{u}{\ell n^2 \omega \tau_0} \right\rangle \quad (3.56)$$

Якщо припустити, що розподіл по u та τ_0 незалежні, тобто

$$f_2(\tau_0, u) = \phi(\tau_0)\psi(u) \quad (3.57)$$

то

$$\frac{S_2(\omega)}{\Delta \varepsilon(T_m)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \langle u \rangle \left\langle \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} \right\rangle \quad (3.58)$$

Тут

$$\langle u \rangle = \int_0^\infty u \psi(u) du \quad (3.59)$$

Запишемо величину

$$\left\langle \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{\phi(\tau_0) d\tau_0}{\ell n_2 \omega \tau_0} \quad (3.60)$$

у вигляді розкладу по центральним моментам функції $\phi(\tau_0)$, представимо для цього підінтегральну функцію рядом Тейлора по $\ln \tau_0$ з центром в точці

$$\ell n \overline{\tau_0} = \langle \ell n \tau_0 \rangle = \int_0^\infty \ell n \tau_0 \phi(\tau_0) d\tau_0 \quad (3.61)$$

При цьому отримаємо

$$\left\langle \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} \right\rangle = \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} + \frac{m_2}{2 \ell n^4 \omega \tau_0} - \frac{4m_3}{\ell n^5 \omega \tau_0} + \dots \quad (3.62)$$

де

$$m_2 = \langle \ell n^2 \frac{\tau_0}{\tau_0} \rangle, \quad m_3 = \langle \ell n^3 \frac{\tau_0}{\tau_0} \rangle,$$

Обмежимося першим членом розкладу (3.62) та оцінимо залишковий член формули Тейлора $R_2(\tau_0)$

$$\left\langle \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} \right\rangle = \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} + R_2(\tau_0)$$

З (3.62) слідує, що для $R_2(\tau_0)$ вірна оцінка

$$R_2(\tau_0) \leq \frac{1}{2} \max \frac{1}{\ell n^4 \omega \tau_0} \left\langle \ell n^2 \frac{\tau_0}{\tau_0} \right\rangle$$

Будемо рахувати, що τ_0 не змінюється більш ніж на чотири порядки, тобто

$$\min \left| \lg \frac{\tau_0}{\tau_0} \right| \sim 2 \quad \text{та} \quad \max \left| \lg \frac{\tau_0}{\tau_0} \right| \sim 5$$

Це широкий розподіл для τ_0 . Зазвичай для $|\ln \tau_0|$ використовується оцінка $|\ln \tau_0| \sim 11$. Тоді при використанні низьких частот $|\ln(\omega \tau_0)| \sim 20$ та $R_2(\tau_0) \sim 0.03 \frac{1}{\ln^2(\omega \tau_0)}$

Мале значення $R_2(\tau_0)$ дозволяє навіть для достатньо широких функцій розподілу $\phi(\tau_0)$ обмежитися першим членом розподілу (3.62). Тоді вираз (3.58) можна записати наступним чином

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_2(\omega)}{\Delta \varepsilon(T_m)} = \langle u \rangle \frac{1}{\ell n^2 \omega \tau_0} \quad (3.63)$$

Вводячи змінну

$$q = \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_2(\omega)}{\Delta \varepsilon(T_m)} \right]^{-\frac{1}{2}} \approx 0,941 \left[\frac{S_2(\omega)}{\Delta \varepsilon(T_m)} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

вираз (3.63) можна перетворити в лінійну залежність $q(y)$ ($y = \ln \omega$)

$$q = \langle u \rangle^{-\frac{1}{2}} y + \langle u \rangle^{-\frac{1}{2}} \ell n \tau_0$$

параметри якої легко визначаються методом найменших квадратів. Величини $\langle u \rangle$, розраховані таким методом, також приведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Значення середньої оберненої енергії, середньої енергії та $\overline{M^2}$

Зразок	$\langle u^{-1} \rangle^{-1}$ кДж/моль	$\langle u \rangle$ кДж/моль	$\overline{M^2}$ кДж/моль
ПОМ	70	70	6,0

З таблиць 3.1 та 3.2, видно, що енергію активації релаксаційного процесу у випадку спектру часів релаксації можна розраховувати за формулою (3.10).

Література

1. Поплавко Ю. М. П57 Фізика діелектриків : підручник / Ю. М. Поплавко; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – К. : НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с .
2. Носолук В.М. Діелектричні релаксаційні процеси в твердих полімерах. – К.: Вища школа, 1977. – 204 с.
3. RAICU, Valerica; FELDMAN, Yuri (ed.). Dielectric relaxation in biological systems: Physical principles, methods, and applications. Oxford University Press, 2015.
4. EVANS, Myron W.; GAIDUK, Vladimir I. Dielectric Relaxation And Dynamics Of Polar Molecules. World Scientific, 1999.
5. FAN, Shengting. Physical properties and basic theory of dielectric. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021. p. 022122.