Д. ф.-м. н. В. В. НОВИКОВ, О. А. КОМКОВА

Украина, Одесский национальный политехнический университет
E-mail: genri@ukr.net

Дата поступления в редакцию
02.04 2004 г.

Оппонент *к. ф.-м. н. В. А. БАЛИЦКАЯ*
(НПП "Карат", г. Львов)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КОУЛ-КОУЛА

Построена модель микроструктуры неупорядоченных сред, обладающих свойством неэкспоненциальной релаксации. Модель базируется на фрактальном подходе структурирования среды.

В радиоэлектронике, технике связи, приборостроении широко используются топологически-неупорядоченные материалы, такие как сегнетокерамика, халькогенидные стеклообразные полупроводники, стекла с наноразмерной топологической неупорядоченностью, керамические материалы с микроразмерной топологической неупорядоченностью.

Прогнозирование диэлектрических и релаксационных свойств таких материалов является важнейшей задачей при конструировании и создании новой техники.

Многие экспериментальные исследования релаксационных процессов в неупорядоченных средах не согласуются с экспоненциальным (дебаевским) законом релаксации. Так, еще около 150 лет тому назад Кольрауш исследовал явление уменьшения заряда в «лейденской банке» [1] и экспериментально установил, что уменьшение этого заряда проходило неэкспоненциально с течением времени t:

$$f(t) = f(0)e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}}, \qquad (1)$$

где τ — время релаксации;
β=0,43 — константа Кольрауша.

В настоящее время эмпирически получены различные зависимости для функции релаксации $f(t)$ и комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(i\omega)$. Достаточно обоснованной теоретической модели релаксации Коул-Коула до настоящего времени не существует.

Ниже представлена физическая и математическая модель, которые описывают релаксацию Коул-Коула типа (1).

Физическая модель

Хорошо известно, что в неоднородных средах имеет место ближняя упорядоченность в размещении частичек. То есть на основании наличия между частичками (например атомами) ближней упорядоченности можно из общего числа частичек выделить некоторые группы (**рис. 1**, *а*). Между этими группами может наблюдаться некоторая пространственная корреляция. Другими словами, при определенных условиях в геометрическом расположении выделенных групп может наблюдаться ближняя упорядоченность (рис. 1, *б*).

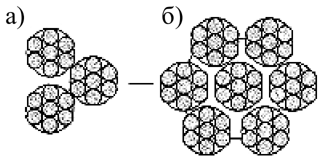

Рис. 1

Будем называть группы, в которых наблюдается ближняя упорядоченность относительно атомов, кластерами первого уровня (рис. 1, *а*), а группу, которая состоит из кластеров первого уровня, — кластером второго уровня (рис. 1, *б*). С помощью такого самоподобного построения можно получить кластер n-го уровня, который соответствует статистическому ансамблю n-го иерархического уровня.

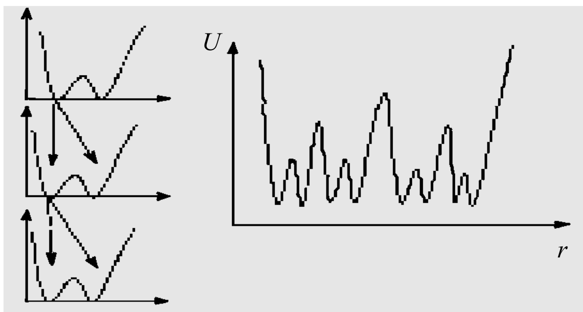

Рис. 2

Для анализа микроскопической кинетики диэлектрической релаксации данной иерархической структуры рассмотрим хорошо известную модель релаксатора Фрелиха. В этой модели релаксатор находится в двух точках устойчивого равновесия, которые разделены потенциальным барьером (**рис. 2**). При действии внешнего поля появляется энергетическая разность ΔE между минимумами потенциального рельефа. Система начинает релаксацию со временем релаксации

$$\tau = e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \qquad (2)$$

где k — постоянная Больцмана;
T — температура.

Предположим, что при увеличении масштаба потенциальный рельеф каждого минимума состоит из двух минимумов и максимума, а также что каждый из полученных потенциальных минимумов имеет такой же самый потенциальный рельеф (рис. 2). Такое самоподобное усложнение потенциального рельефа соответствует увеличению масштабов геометрической структуры (рис. 1). Таким образом, согласно модели, под действием электрического поля потенциальный рельеф рис. 2 меняет свою структуру — см. **рис. 3**.

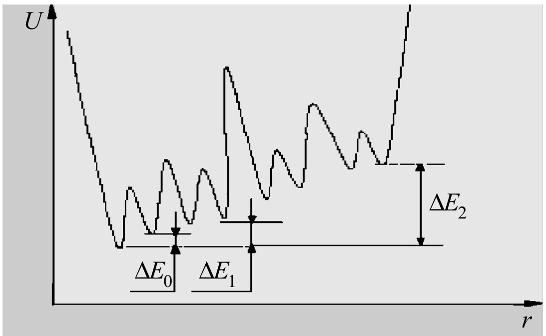

Рис. 3

Учитывая (2), можно записать неравенство относительно времен релаксации:

$$\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < ... < \tau_n . \qquad (3)$$

Из этого можно сделать вывод, что фрактальность множества времен релаксации означает, что существует много релаксационных процессов с разными временами релаксации, которые меняют друг друга.

Базируясь на этой модели, рассмотрим релаксационную кинетику такой иерархической структуры. Предположим, что в системе была приведена начальная поляризация, а также что взаимодействие между атомами имеет чисто дипольный характер — соответственно кластеры атомов взаимодействуют как мультиполя. В момент времени t=0 поле пропадает, и начинаются релаксационные процессы. В первую очередь, происходит релаксация на первом уровне — это обусловлено тем, что элементарным диполям относительно легко преодолевать потенциальный барьер, который образовывают соседние атомы. При этом релаксация на втором уровне еще не происходит — это связано с тем, что для кластера второго уровня вероятность преодолеть потенциальный барьер, образованный соседними кластерами (в которых большая часть диполей ориентирована в одном направлении), очень низкая.

Когда на первом уровне релаксирует определенное количество диполей, только тогда на втором уровне начинается релаксация. То есть при ослаблении мультипольной корреляции данного кластера с соседними кластерами будет вероятным переход его в деполяризованное состояние как целого. Дальше процесс самоподобно повторяется.

В данном процессе времена релаксации образовывают иерархическое самоподобное фрактальное множество во временном пространстве. В таком случае становится понятным физический смысл показателя дробной производной — он равен фрактальной размерности пространства времен релаксации.

Математическая модель

Напомним, что дебаевская релаксация описывается уравнением

$$\tau \frac{d\Phi(t)}{dt} = -\Phi(t);\ t>0;\ \Phi(0)=\Phi_0 , \qquad (4)$$

где

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-\frac{t}{\tau}} . \qquad (5)$$

Тогда

$$\Phi(t) - \Phi(t_0) = -\tau^{-1}\frac{d^{-1}\Phi(t)}{dt^{-1}} \equiv -\tau^{-1}\int_0^t dt'\Phi(t'). \qquad (6)$$

Оператор дробного дифференцирования вводится в уравнение релаксации с помощью замены интегрального оператора

$$-\tau^{-1}\int_0^t dt'\Phi(t') = \tau^{-1}\frac{d^{-1}\Phi(t)}{dt^{-1}} \qquad (7)$$

на дробный интегральный оператор

$$\tau^{-\beta}\frac{d^{-\beta}\Phi(t)}{dt^{-\beta}} = \tau^{-\beta}\,{}_0D_t^{-\beta}\Phi(t), \qquad (8)$$

где ${}_0D_t^{-\beta} f(t)$ — интегральный оператор Римана–Лиувилля [2, с. 91] —

$${}_0D_t^{-\beta} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\beta)}\int_0^t dt' \frac{f(t')}{(t-t')^{1-\beta}} . \qquad (9)$$

Таким образом, можем записать уравнение (6) в следующем виде:

$$\Phi(t) - \Phi_0 = -\tau^{-\beta}\,{}_0D_t^{-\beta}\Phi(t) . \qquad (10)$$

В таком случае релаксация Коул-Коула описывается уравнением

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\tau^{-\beta}\,{}_0D_t^{1-\beta}\Phi(t), \qquad (11)$$

где $\tau^{-\beta} = k_0\Gamma(\beta-1)$.

Уравнение (11) можно переписать в виде

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\int d\tau k(t-\tau)\Phi(\tau) . \qquad (12)$$

В зависимости от типа ядра $k(t-\tau)$ мы можем получить разные виды релаксационных процессов, например:

— если $k(t)=k_0\delta(t)$, то получим $\Phi(t)=\Phi_0 e^{-k_0 t}$;

— если $k(t)=k_0$, то получим $\Phi(t)=\Phi_0\cos\left(\sqrt{k_0}t\right)$;

— если $k(t)=t^{\gamma}$, то получим $\Phi(t)=\Phi_0\exp\left(k_0 t^{\gamma+2}\right)$.

Существует множество различных фрактальных производных [3], которые используются в описании релаксации Коул-Коула: Римана–Лиувилля, фрактальная производная Капуто, α-производные операторы и другие. Формальное применение этих производных в описании физических процессов приводит к различным результатам и не указывает на связь фрактального интегро-дифференциального оператора с физическими и структурными параметрами систем, в которых аномальная релаксация не выяснена.

В этом контексте попытаемся сконструировать фрактальные производные и проясним их уместность в изучении проблемы релаксации Коул-Коула, придавая большое значение их фрактальному смыслу.

Рассмотрим неравновесное состояние среды, которое определяется фрактальной природой, т. е. будем считать, что неравновесное состояние определяется множеством времен событий, в котором следующее событие случается через время τ_j после того, как кончилось предыдущее событие. При релаксации Коул-Коула в процессе эволюции из непрерывных состояний системы выключаются некоторые отрезки в соответствии с определенным законом. Такой процесс можно характеризовать как процесс, порожденный фрактальным состоянием, с определенной фрактальной размерностью d_f, а уравнения релаксаци и Коул-Коула имеет следующую операторную форму [4]:

$$\left(\tau^{-\alpha}+D^{\alpha}_{0+}\right)P(t)=\frac{\chi_0 E}{\tau^{\alpha}}, \tag{13}$$

где D^{α} — оператор дробного дифференцирования [5] —

$$D^{\alpha}{}_{0+}\left[f(t)\right]=C\frac{d}{dx}\int\limits_{0+}^{x}\frac{f(t)}{(x-t)^{\alpha}}dt. \tag{14}$$

Начальное условие уравнения (13) имеет вид $P(0)=0$. Согласно (13), Лаплас-образ функции $P(t)$ можно определить в виде

$$\bar{P}(p)=\frac{\chi_0 E}{p}\,\frac{1}{1+(\tau p)^{\alpha}}. \tag{15}$$

Уравнение, описывающее релаксацию Коул-Коула, можно получить из (15) путем замены $p\to i\omega$, и тогда комплексную восприимчивость (Коул-Коула) можно определить в виде

$$\chi(i\omega)=\frac{\chi_0}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}}. \tag{16}$$

Отсюда следует, что комплексная диэлектрическая проницаемость (Коул-Коула) равна

$$\varepsilon^*(i\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}},\quad 0<\alpha\le 1,$$

где $\varepsilon'(\omega)=\mathrm{Re}\left[\varepsilon^*(i\omega)\right]=$

$$=\varepsilon_\infty+\left[\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\left[1+(\varpi\tau)^{\alpha}\cos\frac{\pi\alpha}{2}\right]}{1+2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\frac{\pi\alpha}{2}+(\omega\tau)^{2\alpha}}\right];$$

$$\varepsilon''(\omega)=\mathrm{Im}\left[\varepsilon^*(i\omega)\right]=$$

$$=(\varepsilon_\infty-\varepsilon_0)\left[\frac{\left[(\omega\tau)^{\alpha}\sin\frac{\pi\alpha}{2}\right]}{1+2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\frac{\pi\alpha}{2}+(\omega\tau)^{2\alpha}}\right].$$

Расчеты (**рис. 4**) проводились при $\eta=\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}=10$.

В (15) перейдем от изображения к оригиналу. Запишем:

$$\bar{P}(p)=\frac{\chi_0 E}{p}\,\frac{1}{1+(\tau p)^{\alpha}}\,\frac{\chi_0 E}{p}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)(\tau p)^{-\alpha(n+1)}. \tag{17}$$

Исходя из (17), решения (13) в пространстве оригиналов получат вид

$$P(t)=\chi_0 E\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha(n+1)}}{\Gamma(\alpha(n+1)+1)}=\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}\chi_0 E\cdot E_{\alpha,\gamma}(z), \tag{18}$$

где $E_{\alpha,\gamma}(z)$ — функция Миттаг–Леффера —

$$E_{\alpha,\gamma}(z)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{\Gamma(\alpha n+\gamma)},\ \gamma=\alpha-1,\ z=\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}. \tag{19}$$

В решении уравнений с дробными производными удобно использовать функции Фокса (обобщенный интеграл Миллин–Барнеса), т. к. преобразование Лапласа и Фурье для функций Фокса выражается через функции Фокса с другими параметрами.

Связь функций Миттаг–Леффера с функциями Фокса имеет вид

$$E_{\alpha,\gamma}(-z)=H^{1,1}_{1,2}\left[z\left|\begin{matrix}(0,1)\\(0,1),(1-\gamma,\alpha)\end{matrix}\right.\right]. \tag{20}$$

Тогда (11) можно записать как

$$P(t)=\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}\chi_0 E\cdot H^{1,1}_{1,2}\left[(-1)^{\alpha-1}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}\left|\begin{matrix}(0,1)\\(0,1),(1-\gamma,\alpha)\end{matrix}\right.\right]. \tag{21}$$

Для закона Коул-Коула имеем:

$0<\alpha\le 1,0<\gamma<1$;

$$f(t)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{\Gamma(\alpha k+1)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha k}.$$

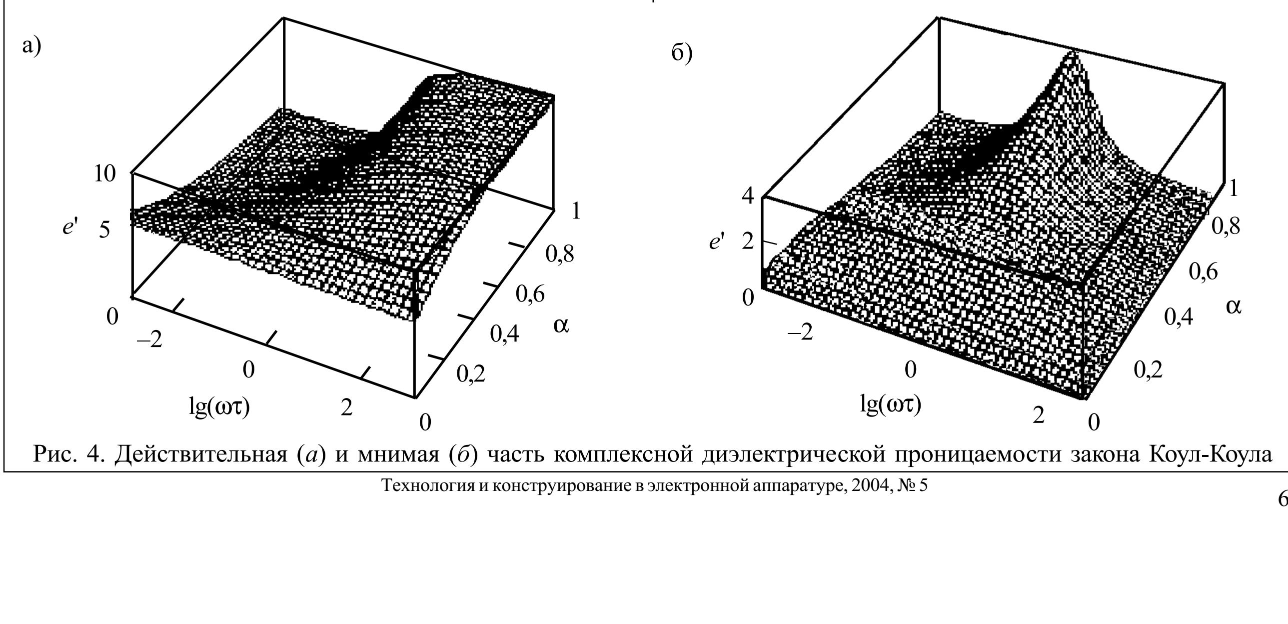

Рис. 4. Действительная (*а*) и мнимая (*б*) часть комплексной диэлектрической проницаемости закона Коул-Коула

Функция Фокса

$$H^{1,1}_{1,2}\left(\left[\frac{t}{\tau}\right]^{\alpha}\middle|\begin{matrix}(0,1)\\(0,1),(0,\alpha)\end{matrix}\right),$$

если $\dfrac{t}{\tau}\to\infty$, $f(t)\cong\sum\dfrac{(-1)^{k+1}}{\Gamma(1-\alpha k)}\left(\dfrac{t}{\tau}\right)^{-\alpha k}$.

Переход от строго экспоненциальной к аномальной зависимости осуществляется при переходе от непрерывного распределения (α=1) к фрактальному распределению времени релаксации ($0<\alpha=d_f<1$).

Выводы

В качестве примера была рассмотрена релаксация Коул-Коула. Получено аналитическое решение уравнения с дробным оператором вида $\left(1+(\tau D)^{\alpha}\right)^{\nu}$ [5]. Полученное решение совпадает с экспериментальным законом Коул-Коула:

$$\chi(i\omega\tau)=\frac{1}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}},\ \text{где}\ \nu=1;\ 0<\alpha<1.$$

Выяснен физический смысл производной дробного порядка по времени, который заключается в самоподобности временного процесса релаксации и, как следствие, фрактальности множества времен релаксации.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Jonsher A. K. Dielectric relaxation in solids.— London.: Chelsea Dielectric Press, 1983.

2. Потапов А. А. Фракталы в радиофизике и радиолокации.— М.: Логос, 2002.

3. Самко С. Г., Килбас А. А., Маричев О. И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые приложения.—Минск: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1987.

4. Novikov V. V., Privalko V. P. Temporal fractal model for the anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure // Physical Review E.— 2001.— Vol. 64.— P. 264—273.

5. Нигматулин Р. Р., Рябов Я. Р. Физический смысл производной дробного порядка // Физика твердого тела.— 1997.— Т. 39, № 1.— С. 101—105.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Нитевидные кристаллы Si–Ge для измерения криогенных температур. *А. А. Дружинин, И. П. Островский, С. М. Матвиенко, Ю. Р. Когут* (Украина, г. Львов)
- Оборудование для измерения фотоэлектрических параметров приемников излучения. *А. А. Ащеулов, А. Х. Дунаенко, В. Д. Фотий* (Украина, г. Черновцы)
- О некоторых особенностях использования стеклообразных халькогенидных сплавов в дозиметрии высокоэнергетических γ-квантов. *Н. М. Вакив, Р. Я. Головчак, А. П. Ковальский, О. И. Шпотюк* (Украина, г. Львов)
- InSe-фототранзистор на основе симметричной гетероструктуры окисел–полупроводник–окисел. *З. Д. Ковалюк, В. Н. Катеринчук, О. Н. Сидор* (Украина, г. Черновцы)
- Модули солнечных элементов на основе тандемных гетероструктур GaAs–InGaAs–AlGaAs. *С. И. Круковский, Ю. Е. Николаенко* (Украина, г. Львов, г. Киев)

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции