

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 – Физика:

Профиль: Теоретическая и математическая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ КРИСТАЛЛОВ С
ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Студент 2 курса группы 06-719

“20” июня 2019 г. _____ (А.И. Насыбуллин)

Научный руководитель

к. ф.-м. н, доцент,

“20” июня 2019 г. _____ (А.А. Хамзин)

Заведующий кафедрой теоретической физики

д. ф.- м. н, профессор

“20” июня 2019 г. _____ (Ю.Н. Прошин)

Казань-2019

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ	2
Глава 1. ЛЁД И ЕГО СВОЙСТВА	4
1.1. Вода. Водородная связь	4
1.2. Лед и его структура	7
1.3. Дефекты структуры	9
1.4. Экспериментальные факты по диэлектрической спектроскопии льда	11
Глава 2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЛЬДА	17
2.1. Общая динамическая модель релаксации	17
2.2. Комплексная диэлектрическая проницаемость льда. Время релаксации	20
2.3. Аномальная диффузия	24
2.4. Среднеквадратичное смещение протонов с учетом корреляции дефектов .	29
2.5. Комплексная диэлектрическая проницаемость льда с учетом корреляции дефектов.	31
2.6. Сравнение с экспериментом	33
Глава 3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЛЬДА	35
3.1. Движение протонов во льду, контролируемое ловушками	35
3.2. Диэлектрическая релаксация льда при низких температурах	43
3.3. Сравнение с экспериментом	48
3.4. Диэлектрическая релаксация льда в водно-желатиновых смесях	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	58

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические материалы были и остаются важнейшим элементом технических устройств. Широкое использование диэлектриков в системах производства, хранения, накопления и преобразование электрической энергии, разработка современных космических и экологически безопасных систем предъявляют всё более высокие требования к функциональным свойствам диэлектрических материалов.

Материалы с водородными связями привлекают внимание в технике своими высокими изоляционными свойствами. Они могут быть использованы при эксплуатации изоляции в экстремальных условиях (высокие температуры и частоты, высокие напряженности поля, действие ультразвука). Возникает необходимость глубокого исследования механизма диэлектрической релаксации в кристаллах с протонной проводимостью. Образцовым материалом для этого может служить *монокристаллический лёд*, в котором релаксация протонов по водородным связям есть миграция дефектов структуры двух видов: ионизационные $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ и ориентационные L-D дефекты Бьеррума [1]. Интерес к изучению диэлектрической релаксации гексагонального льда в последние годы возрос. Это в первую очередь связано с рядом неразрешенных вопросов, связанных с природой физических механизмов льда при низких температурах.

Кооперативный характер образования водородных связей между соседними молекулами воды и их полярность играют исключительно важную роль в определении свойств систем, содержащих воду. Среди экспериментальных методов, дающих информацию о коллективном динамическом поведении и процессах межмолекулярных взаимодействий, метод диэлектрической спектроскопии является наиболее универсальным и чувствительным. Диэлектрический отклик содержит важную информацию о структурно-динамических свойствах изучаемых систем и характеристики релаксационных процессов в широком временном диапазоне. Несмотря на интенсивное изучение объемной и связанной воды, водосодержащих растворов

методом диэлектрической спектроскопии, до сих пор не существует полноценной микроскопической теории, позволяющей объяснить наблюдаемые особенности диэлектрического спектра жидкой воды, льда, воды в ограниченной геометрии, водосодержащих растворов, воды в биологических системах. Понимание природы процессов, регулирующих наблюдаемое релаксационное поведение перечисленных систем, на микроскопическом уровне, позволит понять многие аномальные свойства воды, функционирование биологических систем, структуру и динамику поверхности, ограничивающих воду и др.

Целью настоящей выпускной квалификационной работы является разработка теоретических моделей диэлектрической релаксации кристаллов с водородными связями на примере гексагонального льда для объяснения природы недебаевского поведения диэлектрического отклика льда и его сложного релаксационного поведения в температурной области.

Глава 1. ЛЁД И ЕГО СВОЙСТВА

1.1. Вода. Водородная связь

Можно смело утверждать, что вода в жидком и твердом состоянии на нашей планете является самым распространенным и таинственным веществом. В самом деле, 71% территории земного шара покрыто водой и льдом. Однако даже после многочисленных успешных результатов исследования физики и физикохимии воды и льда нельзя утверждать, что особенности и характеристика данного вещества понятны и предсказуемы до конца [2].

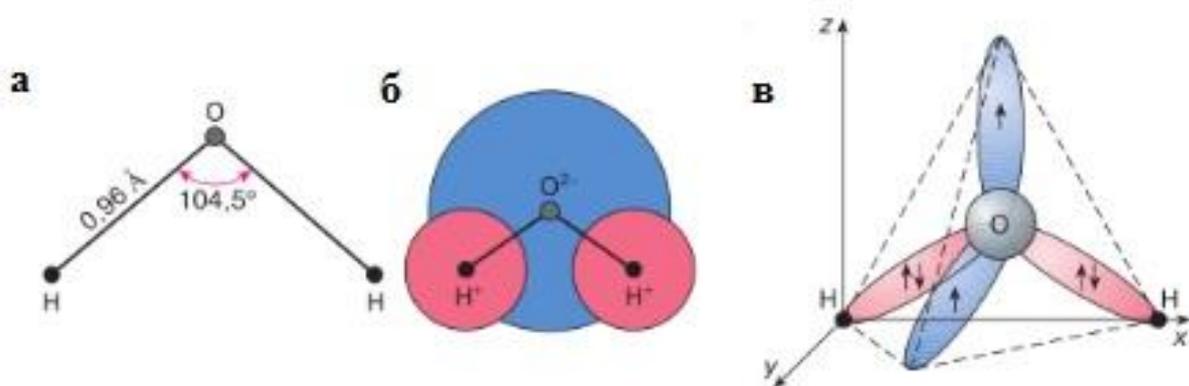


Рис. 1 Геометрическая схема (а), плоская модель (б) и пространственная электронная структура (в) мономера H₂O. два из четырех электронов внешней оболочки атома O²⁻ создают ковалентную связь с атомами водорода, два других электрона формируют сильно вытянутые электронные орбиты в плоскости, перпендикулярной плоскости Н–О–Н

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, которые должны располагаться в вершинах равнобедренного треугольника с углом в вершине, занятой кислородом, равным 104,5° (Рис. 1, а), согласно исследованиям оптических спектров воды, в состоянии абсолютного отсутствия движения (без колебаний и вращений). В невозбужденном состоянии характерное расстояние между ионами H⁺ и O²⁻ равно 0,96 Å. Благодаря подобному строению молекулы, электронная плотность в области расположения иона O²⁻ значительно выше, чем в области ионов H⁺, вследствие чего, молекула воды является диполем, и простейшая модель – модель шаров –

не подходит для описания всех свойств воды. Представление молекулы воды в виде шара с двумя небольшими вздутиями в области расположения протонов (Рис. 1, б), также не объясняет все особенности воды. А именно, способность формировать между молекулами водородные связи, которые играют огромную роль в образовании крайне стабильной пространственной структуры, характеризующей значительную часть ее физических параметров, как в жидком, так и твердом состоянии.

Напомним, что водородной называется такая связь между атомами в одной молекуле или соседними молекулами, которая осуществляется благодаря атому водорода. Она занимает промежуточное состояние между ковалентной и невалентной связью и образуется в случае, когда атом водорода располагается между двумя электроотрицательными атомами (О, N, F и т.д.). Электрон в атоме водорода относительно слабо связан с протоном, в связи с этим максимум электронной плотности смещается к более электроотрицательному атому, а протон оголяется и начинает взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом. При этом происходит сближение электроотрицательных атомов. Помимо определения структуры воды, водородная связь играет чрезвычайно важную роль в жизни биомолекул: белков, углеводов, нуклеиновых кислот и т.п.

Очевидно, чтобы объяснить природу воды необходимо учитывать электронную структуру ее молекул. Как известно, на верхней оболочке атома кислорода располагаются четыре электрона, а водород имеет только один электрон. При образовании каждой ковалентной связи О-Н участвует один электрон из атома кислорода и один из атома водорода. Два оставшихся электрона кислорода называются неподеленной парой, поскольку они остаются свободными в изолированной молекуле воды, не участвуя в образовании связей внутри молекулы H_2O . Но при сближении с другими молекулами именно эти неподеленные электроны играют решающую роль в формировании молекулярной структуры воды.

Не поделенные электроны отталкиваются от O–H связей, поэтому их орбиты сильно вытянуты в направлении, противоположной атомам водорода, а орбитальные плоскости повернуты относительно плоскости, образованной связями O–H–O. Таким образом, правильнее молекулу воды было бы изображать в трехмерном пространстве координат x, y, z в виде тетраэдра, в центре которого находится атом кислорода, а в двух вершинах – по атому водорода (Рис. 1, в). Электронная структура молекул H_2O определяет условия для их интеграции в сложную трехмерную сеть водородных связей, как в воде, так и во льду. Каждый из протонов может формировать связь с не поделенным электроном другой молекулы. Первая молекула при этом выступает в качестве акцептора, а вторая – донора, образуя водородную связь. Каждая молекула H_2O способна образовывать четыре водородные связи с другими молекулами одновременно, поскольку она имеет два протона и два не поделенных электрона. Таким образом, вода представляет собой сложную ассоциированную жидкость с динамическим характером связей, а описание ее микроскопических свойств возможно лишь с помощью квантово-механических моделей различной степени сложности и строгости.

1.2. Лед и его структура

Вода, как ни одно из известных других веществ, обладает многообразием кристаллических фаз – полиморфных форм льдов. Существует множество разновидностей льда, отличающихся своей молекулярной и мезоскопической структурой. В настоящее время известны три аморфных разновидности и 15 кристаллических модификаций льда [3] (Рис. 2). Различные модификации льда образуются при высоких давлениях и низких температурах. Кристаллический лед является и хорошо упорядоченной средой по кислороду и одновременно разупорядоченной по водороду.

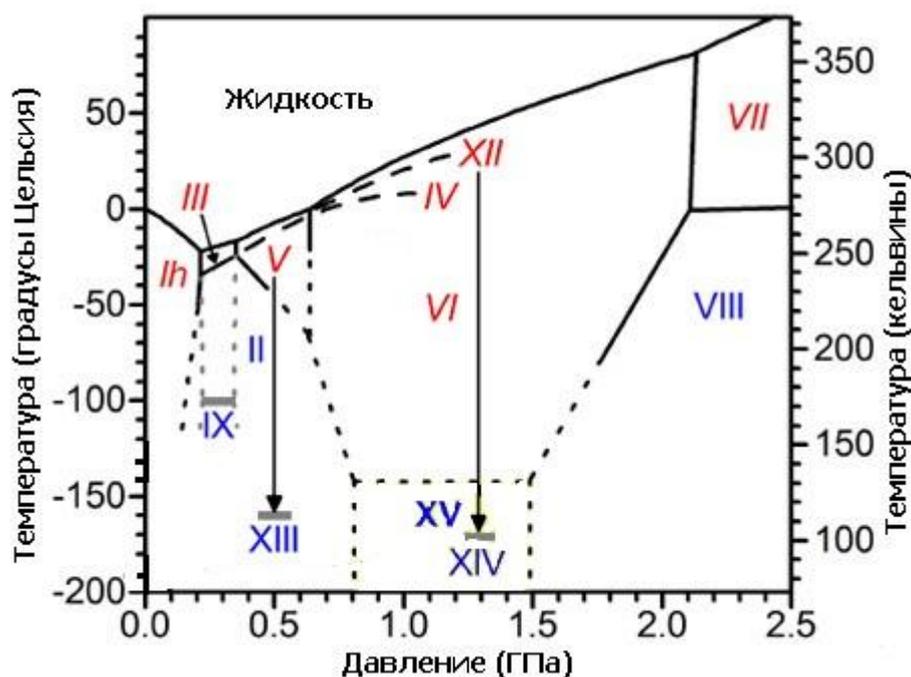


Рис. 2 Фазовая диаграмма воды и льда.

В природных условиях Земли вода образует кристаллы одной кристаллической модификации – гексагональной сингонии (лёд I_h). В 1929 г. Бэрнс исследовал расположение атомов в кристалле льда I_h с помощью дифракции рентгеновских лучей и показал, что каждая молекула H_2O окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, образуя тетраэдр [4], расстояние между атомами кислорода равна $2,76 \text{ \AA}$ (Рис. 3). В 1957 г.

Петерсон и Леви с помощью дифракции нейтронов показали, что атомы водорода обычно находятся на расстоянии $\sim 1,0 \text{ \AA}$ от атома кислорода [5].

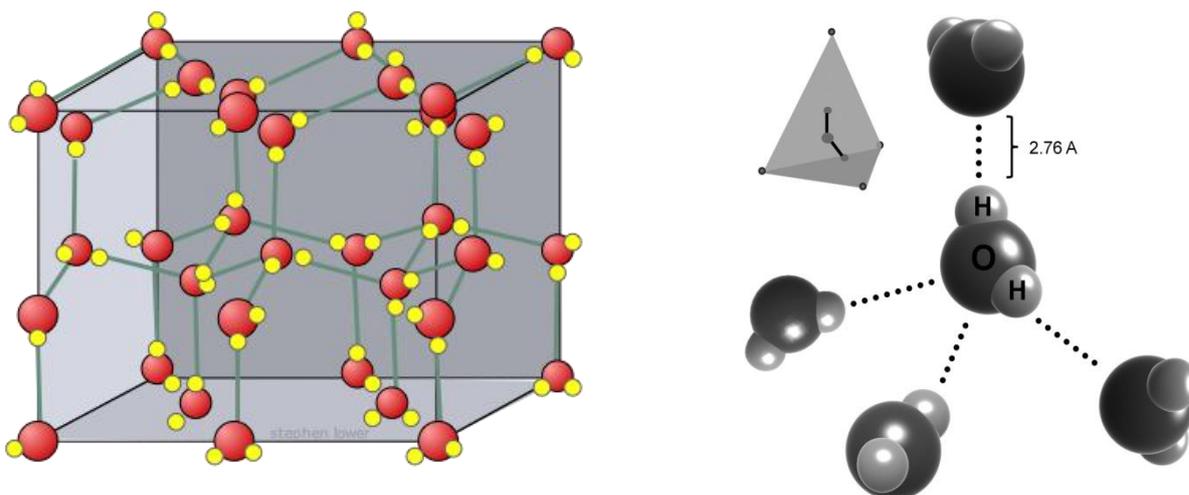


Рис. 3 Геометрическая структура льда I_h

1.3. Дефекты структуры

Бернал и Фаулер [6] установили, что атомы водорода во льду находятся на линиях, соединяющих атомы кислорода, в результате чего: один атом водорода приходится на одну водородную связь; атом водорода расположен ближе к одному из двух атомов кислорода; вблизи каждого атома кислорода находится два атома водорода.

Таким образом, для N молекул можно построить $(3/2)^N$ конфигураций, следовательно, энтропия при абсолютном нуле температуры $S = k \ln(3/2)^N = 0,8 \text{ кал} \times \text{кмоль}^{-1}$. Измерения при температуре, близкой к нулю Кельвина дают $0,82 \pm 0,05 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1}$. Переход от одной конфигурации к другой с повышением температуры при выполнении правил Бернала-Фаулера невозможен.

Отклонение от этих правил впервые сумел объяснить Бьеррум [1] наличием дефектов структуры (Рис. 4). Бьеррум предположил существование ориентационных дефектов (Рис. 4, а), которые представляют собой перескок протона от одной водородной связи к другой. В результате перескока образуются два вида дефектов L-дефект (отсутствие протона на водородной связи) и D-дефект (два протона на одной водородной связи). Энергия образования пары ориентационных дефектов характеризуется уравнением



Помимо ориентационных дефектов в структуре льда также могут образовываться и другие дефекты – ионизационные (Рис. 4, б). Ионизационные дефекты возникают при смещении H^+ вдоль водородной связи от одного иона кислорода к другому. Уравнение, описывающее ионизационный дефект



У ионизационных дефектов энергия активации мала из-за туннелирования протонов [7].

Грэнхер [8] при объяснении электрических свойств использовал миграцию дефектов структуры льда. В фундаментальных работах Жаккара [9] исследована динамика L-D, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефектов и развита феноменологическая теория проводимости, как для классического, так и для квантомеханического переноса протонов.

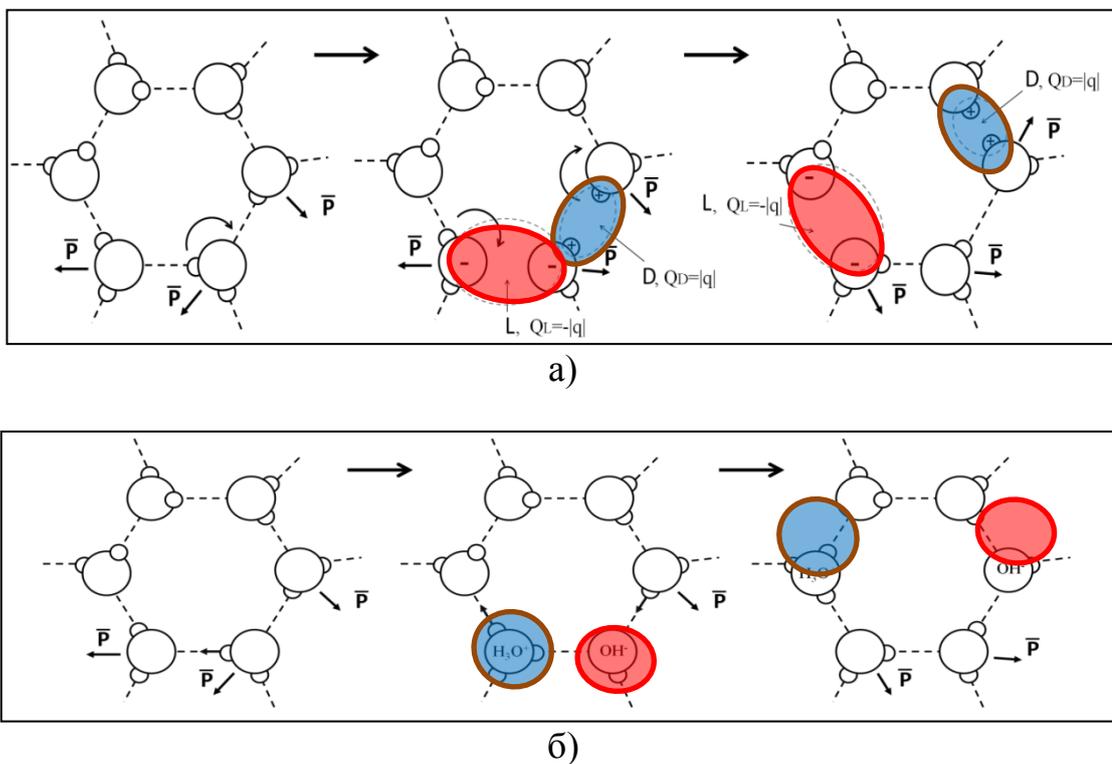


Рис. 4 Схематическое изображение образования пары L-D дефектов (а); ионизационных $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефектов (б).

1.4. Экспериментальные факты по диэлектрической спектроскопии льда

Известно, что при воздействии внешнего электрического поля на диэлектрик поляризация материала достигает своего максимального значения, соответствующего величине приложенного внешнего электрического поля, не мгновенно, а через определенный промежуток времени. Аналогично, при выключении внешнего электрического поля, поляризация распадается благодаря тепловому движению и характеризуется функцией спада (затухания) электрической поляризации $\phi(t)$

$$\phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)}, \quad (1.3)$$

где $P(t)$ - модуль вектора электрической поляризации единицы объема. Выражение для вектора диэлектрического смещения $\mathbf{D}(t)$ в случае зависящих от времени полей может быть записано следующим образом [10]

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_{\infty} \mathbf{E}(t) + \int_0^t \frac{d\Phi(t')}{dt'} \mathbf{E}(t-t') dt',$$

где $\mathbf{D}(t) = \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t)$, ε_{∞} - высокочастотный предел комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, а $\Phi(t)$ - функция диэлектрического отклика $\Phi(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(1 - \phi(t))$, где ε_s - низкочастотный предел комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$. Комплексная диэлектрическая проницаемость связана с релаксационной функцией простым соотношением [10]

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \hat{F} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt}; i\omega \right] = 1 - i\omega\phi^*(\omega), \quad (1.4)$$

где \hat{F} - оператор Фурье-преобразования.

Одной из первых моделей диэлектрической релаксации водосодержащих систем является модель Дебая [11], согласно которой основной механизм релаксации связан с непрерывной вращательной

диффузией полярных молекул в непрерывной вязкой среде. Теория Дебая [12] приводит к экспоненциальному закону для функции релаксации

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Используя формулу (1.4), нетрудно получить выражение для комплексной диэлектрической проницаемости в теории Дебая

$$\hat{\epsilon}(i\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (1.5)$$

Однако эта модель не принимает во внимание наличие сетки водородных связей, которая ограничивает возможность непрерывного вращения диполей молекул воды. В настоящее время наиболее популярной является модель «wait and-switch» [13]. В соответствии с этой моделью переориентация дипольного момента молекулы воды есть результат скачкообразного изменения направления дипольного момента, соответствующего правилам Бернала-Фаулера-Поллинга. При этом переориентация диполя молекулы воды возможна тогда, когда она встречает соответствующий дефект сети Н-связей, в противном случае молекула воды остается в режиме ожидания. Под «дефектом» подразумеваются либо ориентационные L-D дефекты Бьерумма [1], либо ионные дефекты $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ [14]. Преимущество этого подхода состоит в том, что он упрощает теоретический анализ, вместо исследования проблемы взаимодействия многих тел можно рассматривать задачу случайного блуждания дефектов. Отметим, что концентрации ионных и ориентационных дефектов очень низкие (примерно 10^{-12} и 10^{-7} от концентрации молекул воды, соответственно), поэтому вклад в диэлектрическую силу от разделения зарядов при миграции дефектов пренебрежимо мал по сравнению с вкладом от основного механизма диэлектрической релаксации – вращения дипольных моментов молекул воды.

При наличии в системе дефектов или каких-то дипольных и заряженных объектов, происходит симметричное уширение основного пика потерь воды, а диэлектрические спектры могут быть описаны эмпирическим соотношением Коула-Коула [15]

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\gamma}, \quad 0 < \gamma < 1 \quad (1.6)$$

где τ – характерное время диэлектрической релаксации, γ – эмпирический показатель, который обычно интерпретируется как мера уширения пика диэлектрических потерь.

В течение последнего полувека выполнено множество работ, посвященных электрофизике льда. В работах [16-20] исследованы диэлектрические свойства гексагонального льда в пределах температур 272-133 К (Рис. 5). Из рисунка можно заметить достаточно сложное релаксационное поведение льда при изменении температуры. Наблюдаются изменения наклонов, в логарифмическом масштабе, времени релаксации в зависимости от обратной температуры, так называемые кроссоверы. Дополнительные осложнения в исследованиях льда связаны с отсутствием повторяемости экспериментальных диэлектрических данных, предоставляемых различными исследовательскими группами. Время диэлектрической релаксации в работах [21, 22] имеет закон Аррениуса вплоть до 200 К, результаты других работ [16-19, 23-27] показывают кроссовер вблизи температуры $T_C \approx 235$ К (см. рис. 5). Кроме того, подробные исследования льда в широком температурном и частотном диапазоне, выполненные Джохари и др. [16, 23] и Кавадой [17, 18], показали отклонение между результатами диэлектрической проницаемости в низкотемпературном диапазоне (рис. 5).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\gamma}. \quad (1.7)$$

При температурах ниже 240 К основной пик диэлектрических потерь является симметрично уширенным и хорошо описывается выражением Коула-Коула для комплексной диэлектрической проницаемости (КДП)(1.7). Таким образом, наблюдается распределение спектра времен релаксации в этом температурном интервале [28, 29]. Выше температуры 240 К зафиксировано одно время релаксации и, следовательно, основной пик мнимой части КДП имеет дебаевскую форму ($\gamma=1$). Основная интрига при анализе экспериментальных результатов связана с температурным поведением времени релаксации τ . Если в ранних работах [21] было показано, что характерное время релаксации льда до 200 К следует аррениусовскому поведению с энергией активации 0,575 эВ [16-18, 22, 24, 25], то результаты следующих работ демонстрируют отклонение от аррениусовского поведения в температурном диапазоне 210-245 К и изменение в логарифмическом масштабе наклона времени релаксации, при этом энергия активации уменьшается до значения 0,265 эВ [17, 18, 23]. В работе [19] было показано, что эти отклонения связаны с различием в способах приготовления образцов льда. Проведенные в [19] детальные измерения КДП образцов льда, приготовленные разными способами показали, что образцы, приготовленные с перемешиванием не демонстрируют высокотемпературного кроссовера, однако в образцах, не подвергавшихся перемешиванию, наблюдается высокотемпературный кроссовер. При понижении температуры ниже 175 К зависимость времени релаксации от температуры еще раз меняет наклон [17, 18, 20, 30], при этом энергия активации возрастает (см. рис. 5). Однако, это изменение наклона времени релаксации при низких температурах (низкотемпературный “кроссовер” [20]), воспроизводится не всеми экспериментальными группами. Что, по-видимому, связано с различием в методах подготовки образцов льда и протоколами изменения температуры при диэлектрических измерениях, и подробно обсуждается в работе [20].

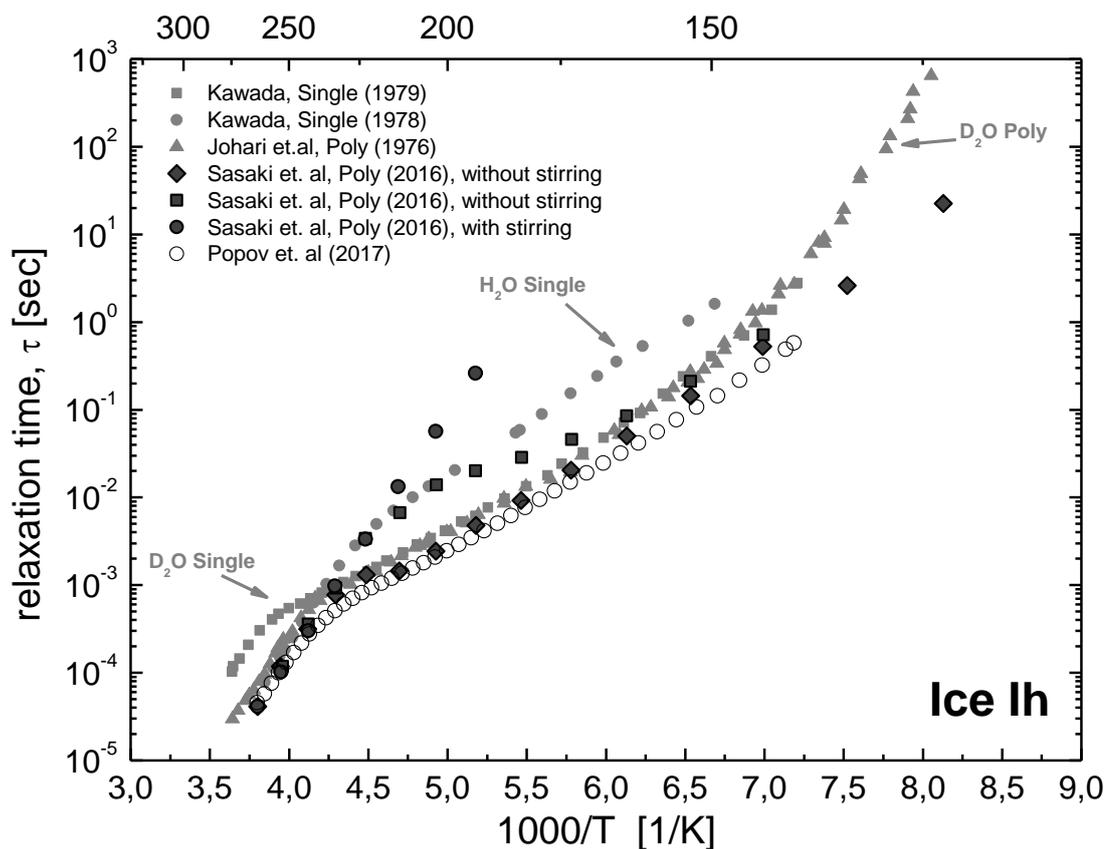


Рис. 5 Экспериментальные данные температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$ [16-20]

Природа происхождения высокотемпературного кроссовера вблизи температуры 235 К и уширение пика диэлектрических потерь ниже ее, понята [31], и объясняется в рамках моделей Жаккара [9] и “wait and switch” [32-35]. Согласно модели “wait and switch”, переориентация дипольного момента молекулы воды есть результат скачкообразного изменения направления дипольного момента, соответствующего правилам Бернала-Фаулера-Поллинга, а не результат непрерывной вращательной диффузии. При этом переориентация диполя молекулы воды возможна тогда, когда она встречает соответствующий дефект сети Н-связей, в противном случае молекула воды остается в режиме ожидания. Под «дефектом» подразумеваются либо ориентационные L-D дефекты Бьерумма [1], либо ионные дефекты $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}$ [36]. Изменение энергии активации вблизи температуры 235 К объясняется переходом от преимущественного движения

ориентационных дефектов Бьеррума при высоких температурах к преимущественному движению ионных дефектов при низких температурах. Количественное описание “высокотемпературного кроссовера”, хорошо согласующееся с экспериментом, проделано в работе [31].

Глава 2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЛЬДА

2.1. Общая динамическая модель релаксации

Рассмотрим однородный, изотропный диэлектрик в заряженном конденсаторе с электрическим полем $\mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r})$. Это поле рассматривается как внешнее для диэлектрика. Диэлектрик в нашей модели есть дипольная система с носителями заряда. Мы также определили, что скачок носителя заряда с одной молекулы воды на другую приводит к изменению направления дипольного момента молекулы воды и, следовательно, к изменению полной поляризации.

Если диэлектрик находится под воздействием электростатического внешнего поля, $\mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, в течение длительного времени, он достигает равновесного состояния с некоторым стационарным распределением носителей заряда $\rho(\mathbf{r})$. Это распределение в статическом случае подчиняется распределению Больцмана и может быть описано уравнением Пуассона-Больцмана в состоянии термодинамического равновесия. Когда мы отключим внешнее поле $\mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ в момент времени $t=0$, распределение носителей заряда $\rho(\mathbf{r})$, созданные таким образом, становятся источником некоторого поля $\mathbf{E}_c(\mathbf{r})$, которое определяется уравнением $\nabla \cdot \mathbf{E}_c(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/\epsilon_0$. В свою очередь, поле $\mathbf{E}_c(\mathbf{r})$ влияет на носители заряда и изменяет распределение $\rho(\mathbf{r})$. Следовательно, мы имеем динамический случай, поэтому $\mathbf{E}_c(\mathbf{r})$ и $\rho(\mathbf{r})$ должны определяться как функции времени: $\mathbf{E}_c(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{E}_c(t, \mathbf{r})$ и $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(t, \mathbf{r})$. Также, предположим, что внешних зарядов нет и полный заряд среды равен нулю, тогда можем записать следующее уравнение:

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_c(t, \mathbf{r}) = \rho(t, \mathbf{r})/\epsilon_0 \quad (2.1)$$

Используя теорию линейного отклика, поляризация $\mathbf{P}(t, \mathbf{r})$ может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) &= \mathbf{P}(0, \mathbf{r}) - \varepsilon_0 \chi \int_0^t dt' \int_{\Delta V} dV' f_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}_c(t', \mathbf{r}') \\
&= \mathbf{P}(0, \mathbf{r}) - \varepsilon_0 \chi \int_0^t dt' f_p(t - t') \mathbf{E}_c(t', \mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{2.2}$$

где $\mathbf{P}(0, \mathbf{r})$ – начальная поляризация, и $f_p(t)$ – функция отклика. Здесь мы пренебрегаем пространственной дисперсией и подразумеваем локальный отклик материала. Внешние заряды отсутствуют, поэтому для полной поляризации мы можем записать:

$$\nabla \cdot \mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = -\rho(t, \mathbf{r}), \tag{2.3}$$

Запишем уравнение для плотности электрического тока $\mathbf{j} = \partial \mathbf{P}(t, \mathbf{r}) / \partial t$.

Подставив сюда уравнение (2.2), получаем:

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = -\varepsilon_0 \chi f_p(0) \mathbf{E}_c(t, \mathbf{r}) + \int_0^t \sigma(t - t') \mathbf{E}_c(t', \mathbf{r}) dt', \tag{2.4}$$

где $\sigma(t) = -\varepsilon_0 \chi \partial f_p(t) / \partial t$. В момент времени $\mathbf{j}(0, \mathbf{r}) = 0$ и можно найти, что $f_p(0) = 0$. Исходя из таких начальных условий, мы можем подразумевать, что в момент отключения внешнего поля $\mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, мы имеем стационарное равновесное состояние, т.е. носители заряда находятся в состоянии покоя и ток отсутствует.

Сохранение носителей заряда выражается формулой непрерывности $\partial \rho(t, \mathbf{r}) / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = 0$. Подставив $\mathbf{j}(t, \mathbf{r})$ из уравнения (2.4) и взяв дивергенцию, воспользовавшись уравнением (2.1), получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t, \mathbf{r}) + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^t \sigma(t - t') \rho(t', \mathbf{r}) dt' = 0 \tag{2.5}$$

После Фурье преобразование уравнения (2.5) получаем:

$$i\omega \cdot \rho^*(\omega, \mathbf{r}) - \rho(0, \mathbf{r}) + \frac{1}{\varepsilon_0} \sigma^*(\omega) \rho^*(\omega, \mathbf{r}) = 0, \tag{2.6}$$

где $\rho(0, \mathbf{r})$ – плотность зарядов в момент времени $t = 0$, $\sigma^*(\omega)$ – комплексная проводимость (фурье-образ функции $\sigma(t)$). Из уравнения (2.6) получаем:

$$\rho^*(\omega, \mathbf{r}) = \frac{\rho(0, \mathbf{r})}{i\omega + \sigma^*(\omega) / \varepsilon_0} = \rho(0, \mathbf{r}) \gamma^*(\omega),$$

$$\gamma^*(\omega) = \frac{1}{i\omega + \sigma^*(\omega) / \varepsilon_0}.$$
(2.7)

Найдем выражение для релаксационной функции

$$\frac{\rho(t, \mathbf{r})}{\rho(0, \mathbf{r})} = \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}(t, \mathbf{r})}{\nabla \cdot \mathbf{P}(0, \mathbf{r})} = \frac{P(t) \nabla \cdot \mathbf{P}_r(\mathbf{r})}{P(0) \nabla \cdot \mathbf{P}_r(\mathbf{r})} = \phi(t).$$
(2.8)

Используя уравнение (2.8), получаем выражение для фурье-образа релаксационной функции:

$$\phi^*(\omega) = \frac{1}{i\omega + \sigma^*(\omega) / \varepsilon_0}.$$
(2.9)

2.2. Комплексная диэлектрическая проницаемость льда. Время релаксации

Миграция протонов по водородным связям – основной механизм диэлектрической релаксации льда. Миграция протонов осуществляется благодаря дефектам структуры двух видов: ориентационные L-D дефекты и ионизационные $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефекты [31]. В самом деле, дополнительный протон в H_3O^+ ионах и отсутствие протона в OH^- ионах можно считать положительными и отрицательными носителями заряда, соответственно. Аналогично, локальная концентрация положительных зарядов (D-дефект) и отрицательных зарядов (L-дефект) может быть создана ориентационными дефектами. Блуждание этих дефектов соответствует миграции зарядов. Мы можем рассмотреть структуру льда как дипольную систему с носителями заряда, где миграция носителей заряда приводит к изменению полной поляризации льда. Предполагаем, что миграция дефектов структуры есть единственная причина изменения поляризации $P(t)$. Фурье преобразование релаксационной функции $\phi(t) = P(t)/P(0)$ определяется выражением (2.9), где

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{LD}^*(\omega) + \sigma_{\pm}^*(\omega) \quad (2.10)$$

$\sigma^*(\omega)$ - полная проводимость, и складывается из переноса заряда благодаря L-D дефектам (σ_{LD}^*) и ионизационным $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефектам (σ_{\pm}^*). Нужно заметить, что различные типы носителей заряда не коррелируют друг с другом. В соответствии с [15] частотная зависимость проводимости определяется Фурье преобразованием среднеквадратичного смещения $\gamma(t) = \langle r^2(t) \rangle$ (СГС) уравнением

$$\sigma^*(\omega) = -\omega^2 \frac{Nq^2}{6k_B T} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \gamma(t) \exp(-i\omega t - \delta t) dt. \quad (2.11)$$

Здесь N – плотность подвижных носителей заряда, q – заряд и k_B – постоянная Больцмана. Принимая во внимание два типа носителей заряда, получим

$$\sigma^*(\omega) = \frac{-\omega^2}{6k_B T} \left[N_{LD} q_{LD}^2 \gamma^*(i\omega)_{LD} + N_{\pm} q_{\pm}^2 \gamma^*(i\omega)_{\pm} \right], \quad (2.12)$$

где $\gamma^*(i\omega)$ - Фурье преобразование среднеквадратичного смещения $\gamma(t) = \langle r^2(t) \rangle$. Случайная миграция протонов с одной водородной связи на другую можно считать диффузионным процессом. Среднеквадратичное смещение L-D дефектов будем описывать нормальной диффузией, что подтвердится в сравнении с экспериментом. Для нормальной диффузии временная зависимость среднеквадратичного смещения имеет вид

$$\gamma(t)_{LD} = 6Dt, \quad (2.13)$$

где D – диффузионный коэффициент для случайного блуждания L-D дефектов. Он определяется стандартным отношением $D = a^2 / 6\tau$, где a – среднее расстояние прыжка и τ – среднее время, необходимое для совершения одного прыжка. Однако для ионизационных дефектов среднеквадратичное смещение имеет нелинейную зависимость от времени и должно быть описано следующим образом [2]

$$\gamma(t)_{\pm} = \frac{a^2}{6} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (2.14)$$

где α зависит от температуры и определяет степень отклонения от нормальной диффузии и равна обратной размерности множества путей носителей [10] $\alpha = 1/d_f$. Такая зависимость среднеквадратичного смещения от времени хорошо известна и носит название - аномальная диффузия [3]. Одна из причин аномальной диффузии состоит в том, что дефекты структуры льда могут двигаться только в определенном направлении, а именно только в направлении водородной связи и их миграция вне водородных связей запрещена, а сетка водородных связей имеет разрывы, расположенные случайным образом. Фурье преобразование уравнения (2.14) приводит к выражению

$$\gamma^*(i\omega)_{\pm} = \frac{a^2 \Gamma(\alpha_{\pm} + 1) (i\omega \tilde{\tau}_{\pm})^{-\alpha_{\pm}}}{6i\omega}. \quad (2.15)$$

Подстановка уравнений для фурье-образов среднеквадратичных смещений дефектов в уравнение (2.12) приводит к следующему выражению для частотной зависимости проводимости

$$\sigma^*(\omega) = \frac{i\omega e^2 a^2}{36k_B T} \left[N_{LD} \Gamma(\alpha_{LD} + 1) (i\omega \tilde{\tau}_{LD})^{-\alpha_{LD}} + N_{\pm} \Gamma(\alpha_{\pm} + 1) (i\omega \tilde{\tau}_{\pm})^{-\alpha_{\pm}} \right] \quad (2.16)$$

Здесь предполагаем, что в ориентационных L-D дефектах и в ионизационных $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефектах носителем заряда является протон $q_{LD} = q_{\pm} = e$, и a – есть среднее расстояние для прыжка, которое равно средней длине О-О связи во льду. Температурная зависимость времени прыжка во льду определяется уравнением Аррениуса

$$\tilde{\tau}_{LD} = \tau_{LD}^{\infty} \exp(E_{LD} / k_B T), \quad \tilde{\tau}_{\pm} = \tau_{\pm}^{\infty} \exp(E_{\pm} / k_B T), \quad (2.17)$$

где E_{LD} и E_{\pm} энергии активации для ориентационных L-D и ионизационных $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ дефектов соответственно.

Для нахождения комплексной диэлектрической проницаемости подставим уравнение (2.16) в уравнение (2.9) и воспользуемся соотношением (1.4). В результате получим

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \left[(i\omega \tau_{LD})^{-\alpha_{LD}} + (i\omega \tau_{\pm})^{-\alpha_{\pm}} \right]^{-1}} \quad (2.18)$$

Поскольку экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией закона Коула-Коула, то приведем выражение (2.18) к выражению Коула-Коула (1.7) [37]:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \left[(i\omega \tau_{LD})^{-\alpha_{LD}} + (i\omega \tau_{\pm})^{-\alpha_{\pm}} \right]^{-1}} \\ &\approx \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega \tau)^{\alpha}}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

где

$$\alpha = \frac{\alpha_{LD} \tau_{LD}^{-\langle \alpha \rangle} + \alpha_{\pm} \tau_{\pm}^{-\langle \alpha \rangle}}{\tau_{LD}^{-\langle \alpha \rangle} + \tau_{\pm}^{-\langle \alpha \rangle}}, \quad \langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{LD} + \alpha_{\pm}}{2}, \quad (2.20)$$

$$\tau = \langle \tau \rangle \left[1 + \frac{\alpha - \alpha_{\pm}}{2\langle \alpha \rangle} \ln(\tau_{LD} / \langle \tau \rangle) + \frac{\alpha - \alpha_{LD}}{2\langle \alpha \rangle} \ln(\tau_{\pm} / \langle \tau \rangle) \right], \quad (2.21)$$

$$\langle \tau \rangle = \left[\tau_{LD}^{-\langle \alpha \rangle} + \tau_{\pm}^{-\langle \alpha \rangle} \right]^{-1/\langle \alpha \rangle}.$$

Уравнения (2.20) и (2.21), с учетом (2.17) описывают температурную зависимость параметра Коула-Коула $\alpha(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$ во льду I_h .

2.3. Аномальная диффузия

В данном параграфе изложим один из подходов, который приводит к “аномальному” выражению для среднего квадратичного отклонения. Перед нами стоит задача: определить среднеквадратическое смещение протонов. Описание вероятностных или стохастических свойств движения отдельной частицы-диффузанта возможно с помощью стохастической динамики, основанной на уравнении Ланжевена. В этом случае обычная детерминированная ньютоновская динамика частицы-диффузанта дополняется случайными силами, обусловленными макроскопической средой. Запишем обобщенное уравнение Ланжевена [19]

$$m \frac{dv}{dt} = -\xi \int_0^t K(t-t') v(t') dt' + f(t) \quad (2.22)$$

где $f(t)$ - случайная сила Ланжевена, которая обладает свойствами

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= 0 \\ \langle f(t) f(t') \rangle &= \xi \cdot k_B T \cdot K(t-t'), \end{aligned}$$

где усреднение производится по всем реализациям случайной силы, $K(t)$ - функция памяти, ξ - коэффициент трения. Рассмотрим случай «белого» шума, когда функция памяти равна дельта функции $K(t-t') = 2\delta(t-t')$. В этом случае уравнение Ланжевена примет стандартный вид

$$m \frac{dv}{dt} = -\xi v + f(t). \quad (2.23)$$

Решение уравнения (2.23) приводит к среднеквадратичному смещению нормальной диффузии

$$\gamma(t) = \frac{6k_B T}{\xi} t. \quad (2.24)$$

Более общий случай – фрактальный гауссовский шум [25], когда $K(t-t') = |t-t'|^{-\alpha}$. Подставив это выражение в уравнение (2.22), получаем

$$m \frac{dv}{dt} + \xi \int_0^t (t-t')^{-\alpha} v(t') dt' = f(t) \quad (2.25)$$

Приведем уравнение (2.25) к уравнению для координаты

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \xi' \frac{d^\alpha x}{dt^\alpha} = f(t) \quad (2.26)$$

где $\xi' = \xi \cdot \Gamma(1-\alpha)$, и

$$\frac{d^\alpha x(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t (t-t')^{-\alpha} x(t') dt' \quad (2.27)$$

есть дробная производная Римана-Лиувилля [38]. Нижний предел интегрирования $t=0$ в (2.27) фиксирует момент времени, с которого начинается отсчет динамических явлений в среде. В силу тождеств Абеля [39] дробная производная переходит в «целую» при $\alpha \rightarrow 1$.

Усреднив уравнение (2.26), получим

$$m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} + \xi' \frac{d^\alpha \langle x \rangle}{dt^\alpha} = 0 \quad (2.28)$$

Умножим уравнение (2.26) на $x(0)$ и усредним. В результате получаем уравнение для корреляционной функции $C_{xx}(t) = \langle x(t)x(0) \rangle$

$$m \frac{d^2 C_{xx}}{dt^2} + \xi' \frac{d^\alpha C_{xx}}{dt^\alpha} = 0 \quad (2.29)$$

Решение уравнений (2.28), (2.29) имеет вид

$$\langle x \rangle = v_0 t E_{2-\alpha, 2} \left[-\frac{\xi'}{m} t^{2-\alpha} \right]$$

где $E_{\alpha, \beta}[z] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}$ – Функция Миттаг-Леффлера от двух параметров [40]. Обобщенное уравнение Ланжевена (2.25) решаем с помощью преобразования Лапласа

$$\hat{F}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt.$$

В результате получим

$$ms\hat{v}(s) + \xi \hat{K}(s)\hat{v}(s) = \hat{F}(s) + mv_0.$$

Выражаем отсюда Лаплас-образ скорости частицы и усредняем

$$\hat{v}(s) = \frac{\frac{1}{m}\hat{F}(s) + v_0}{s + \frac{\xi}{m}\hat{K}(s)} \Rightarrow \langle \hat{v}(s) \rangle = \frac{v_0}{s + \frac{\xi}{m}\hat{K}(s)} \quad (2.30)$$

Из уравнения (2.30) получаем выражение для $x(t)$ интегрированием

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt' \Rightarrow \hat{x}(s) = \frac{\hat{v}(s)}{s} \Rightarrow$$

$$\langle \hat{x}(s) \rangle = \frac{v_0}{s \left(s + \frac{\xi}{m}\hat{K}(s) \right)} \quad (2.31)$$

Преобразование Лапласа для функции памяти имеет вид

$$K(t) = t^{-\alpha} \Rightarrow \hat{K}(s) = \Gamma(1-\alpha)s^{\alpha-1} \quad (2.32)$$

Подставив (2.32) в уравнение (2.31), получаем окончательное выражение для среднего значения координаты $\langle \hat{x}(s) \rangle$

$$\langle \hat{x}(s) \rangle = \frac{v_0}{s \left(s + \frac{\xi}{m}\Gamma(1-\alpha)s^{\alpha-1} \right)} = \frac{v_0}{s^2} \left(1 + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-2} \right)^{-1}, \quad (2.33)$$

где $\omega_\alpha^{2-\alpha} = \frac{\xi}{m}\Gamma(1-\alpha)$. Используя соотношение [40]

$$s^{-\beta} \left(1 + as^{-\alpha} \right)^{-1} := t^{\beta-1} E_{\alpha,\beta} \left[-at^\alpha \right], \quad (2.34)$$

с помощью обратного преобразования Лапласа получим искомое уравнение для среднего значения координат $\langle x(t) \rangle$

$$\langle \hat{x}(s) \rangle \Rightarrow \langle x(t) \rangle = v_0 t E_{2-\alpha,2} \left[-(\omega_\alpha t)^{2-\alpha} \right]. \quad (2.35)$$

Найдем корреляционную функцию $C_{vv}(t) = \langle v(0)v(t) \rangle$.

$$m \frac{dv}{dt} + \xi \int_0^t (t-t')^{-\alpha} v(t') dt' = f(t) \Rightarrow$$

$$\frac{dC_{vv}(t)}{dt} + \frac{\xi}{m} t^{-\alpha} * C_{vv}(t) = 0. \quad (2.36)$$

Решаем с помощью преобразования Лапласа, получим

$$s \hat{C}_{vv}(s) + \frac{\xi}{m} \Gamma(1-\alpha) s^{\alpha-1} \hat{C}_{vv}(s) = \langle v_0^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\hat{C}_{vv}(s) = \frac{\langle v_0^2 \rangle}{s + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-1}} = \langle v_0^2 \rangle \cdot s^{-1} (1 + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-2})^{-1}. \quad (2.37)$$

Воспользовавшись преобразованием (2.34), с помощью обратного преобразования Лапласа получим выражение для корреляционной функции $C_{vv}(t)$

$$C_{vv}(t) = \langle v_0^2 \rangle E_{2-\alpha,1} \left[-(\omega_\alpha t)^{2-\alpha} \right]. \quad (2.38)$$

Находим среднеквадратичное смещение $\gamma(t)$

$$\gamma(t) = \langle r^2(t) \rangle = 3 \langle x^2(t) \rangle = 3 \int_0^t (t-t') C_{vv}(t) dt'.$$

Осуществляем Лаплас преобразование, получаем

$$\hat{\gamma}(s) = \frac{3}{s^2} \hat{C}_{vv}(s) = 3 \langle v_0^2 \rangle s^{-3} (1 + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-2})^{-1}.$$

После обратного преобразования Лапласа находим

$$\gamma(t) = 3 \langle v_0^2 \rangle t^2 E_{2-\alpha,3} \left[-(\omega_\alpha t)^{2-\alpha} \right] \quad (2.39)$$

Используя асимптотическое поведение функции Миттаг-Леффлера [40]

$$E_{\alpha,\beta}[z] = -\sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{-k}}{\Gamma(\beta - \alpha k)} \Rightarrow E_{\alpha,\beta}[-at^\alpha] \simeq \frac{t^{-\alpha}}{a\Gamma(\beta - \alpha)},$$

при $t \gg \frac{1}{\omega_\alpha}$ получим

$$\gamma(t) \simeq \frac{3 \langle v_0^2 \rangle}{\Gamma(1+\alpha)} \omega_\alpha^{\alpha-2} t^\alpha = \frac{3k_B T}{\xi} \cdot \frac{1}{\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} \cdot t^\alpha =$$

$$= \frac{3k_B T}{\pi \alpha \xi} \sin \pi \alpha \cdot t^\alpha. \quad (2.40)$$

В результате получили выражение для среднего квадратичного отклонения, соответствующего аномальной диффузии. Параметр α равен обратной фрактальной размерности множества путей блуждающей частицы [41] $\alpha = 1/d_f$.

2.4. Среднеквадратичное смещение протонов с учетом корреляции дефектов

При рассмотрении диэлектрической релаксации льда при высоких температурах мы предположили, что дефекты диффундируют независимо друг от друга и не коррелируют друг с другом. Однако ориентационные дефекты могут создать блокировку перескокам протонов от одной молекулы к другой, т.е. предотвратить ионизационный дефект. Более того, движущиеся протоны блокируют свои собственные пути так, что последующий протон не может пройти этот путь. Чтобы разблокировать «ловушку», необходимо вращение молекулы воды в целом. При высоких температурах, когда диффузия дефектов достаточно быстрая и время удержания протона в «ловушке» не так велико, мы можем рассматривать эту миграцию как некоррелированную.

Однако при низкой температуре эффект блокировки ионизационных дефектов становится более значительным из-за замедления ориентационных L-D дефектов. Блокированные анионные или катионные дефекты могут удерживаться в ловушках достаточно долго, пока ориентационный дефект не разблокирует «ловушку» для следующего прыжка протона. Таким образом, мы должны добавить дополнительно слагаемое в обобщенное уравнение Ланжевена, описывающее сопротивление, возникающее в результате блокировки протона

$$m \frac{dv}{dt} = -\xi \int_0^t (t-t')^{-\alpha} v(t') dt' - \xi_t \int_0^t (t-t')^{-\beta} v(t') dt' + f(t). \quad (2.41)$$

Уравнение для корреляционной функции $C_{vv}(t)$ примет вид

$$\frac{dC_{vv}(t)}{dt} + \frac{\xi}{m} t^{-\alpha} * C_{vv}(t) + \frac{\xi_t}{m} t^{-\beta} * C_{vv}(t) = 0. \quad (2.42)$$

Осуществляем преобразование Лапласа и выражаем корреляционную функцию

$$s \hat{C}_{vv}(s) + \frac{\xi}{m} \Gamma(1-\alpha) s^{\alpha-1} \hat{C}_{vv}(s) + \frac{\xi_t}{m} \Gamma(1-\beta) s^{\beta-1} \hat{C}_{vv}(s) = \langle v_0^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}\hat{C}_{vv}(s) &= \frac{\langle v_0^2 \rangle}{s + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-1} + \omega_\beta^{2-\beta} s^{\beta-1}} = \\ &= \langle v_0^2 \rangle \cdot s^{-1} \left(1 + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-2} + \omega_\beta^{2-\beta} s^{\beta-2} \right)^{-1},\end{aligned}\quad (2.43)$$

где $\omega_\alpha^{2-\alpha} = \frac{\xi}{m} \Gamma(1-\alpha)$, $\omega_\beta^{2-\beta} = \frac{\xi_t}{m} \Gamma(1-\beta)$. Используя это уравнение, находим среднеквадратичное смещение $\gamma(t)$

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \langle r^2(t) \rangle = 3 \langle x^2(t) \rangle = 6 \int_0^t (t-t') C_{vv}(t') dt' \Rightarrow \\ \hat{\gamma}(s) &= \frac{6}{s^2} \hat{C}_{vv}(s) = \frac{6 \langle v_0^2 \rangle}{s^2 (s + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-1} + \omega_\beta^{2-\beta} s^{\beta-1})} = \\ &= 6 \langle v_0^2 \rangle s^{-3} \left(1 + \omega_\alpha^{2-\alpha} s^{\alpha-2} + \omega_\beta^{2-\beta} s^{\beta-2} \right)^{-1}.\end{aligned}\quad (2.44)$$

Осуществляем обратное преобразование Лапласа, получим

$$\gamma(t) = 6 \langle v_0^2 \rangle E_{(2-\alpha, 2-\beta), 3} \left[-(\omega_\alpha t)^{2-\alpha}, -(\omega_\beta t)^{2-\beta} \right], \quad (2.45)$$

где

$$\begin{aligned}E_{(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \gamma} \left[\lambda_1 t^{\alpha_1}, \lambda_2 t^{\alpha_2}, \dots, \lambda_n t^{\alpha_n} \right] &= \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{k_1+k_2+\dots+k_n=k} \frac{k!}{k_1! k_2! \dots k_n!} \frac{\prod_{l=1}^n z_l^{k_l}}{\Gamma\left(\gamma + \sum_{l=1}^n \alpha_l k_l\right)}; \quad z_l = \lambda_l t^{\alpha_l}\end{aligned}$$

- многомерная функция Миттаг-Леффлера [42].

2.5. Комплексная диэлектрическая проницаемость льда с учетом корреляции дефектов.

Комплексную диэлектрическую проницаемость находим аналогично со случаем высоких температур

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{Ne^2}{6k_B T \varepsilon_0} i\omega [\hat{\gamma}_{LD}(i\omega) + \hat{\gamma}_\pm(i\omega)]}, \quad (2.46)$$

где

$$\hat{\gamma}_{LD}(i\omega) = \frac{6k_B T}{\xi_{LD}} (i\omega)^{-2}, \quad (2.47)$$

$$\hat{\gamma}_\pm(i\omega) = \frac{6k_B T}{m} (i\omega)^{-3} \left[1 + (i\omega\tau_\alpha)^{-(2-\alpha)} + (i\omega\tau_\beta)^{-(2-\beta)} \right]^{-1}. \quad (2.48)$$

Подставляя уравнения (2.47) и (2.48) в уравнение (2.46), получаем

$$\begin{aligned} \frac{Ne^2}{6k_B T \varepsilon_0} i\omega \cdot \hat{\gamma}_{LD}(i\omega) &= \frac{Ne^2}{\xi_{LD} \varepsilon_0} (i\omega)^{-1} = (i\omega\tau_{LD})^{-1}; \tau_{LD} = \frac{\xi_{LD} \varepsilon_0}{Ne^2}, \\ \frac{Ne^2}{6k_B T \varepsilon_0} i\omega \cdot \hat{\gamma}_\pm(i\omega) &= \frac{Ne^2}{m \varepsilon_0} (i\omega)^{-2} \left[1 + (i\omega\tau_\alpha)^{-(2-\alpha)} + (i\omega\tau_\beta)^{-(2-\beta)} \right]^{-1}, \\ \hat{\varepsilon}(i\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{(i\omega\tau_{LD})^{-1} + \frac{(i\omega)^\alpha/\tau_\alpha^{2-\alpha} + (i\omega)^\beta/\tau_\beta^{2-\beta}}{}}}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Проведем следующие переобозначения для упрощения выражения:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_0^2}{\tau_\alpha^{2-\alpha}} &= \frac{m\varepsilon_0}{Ne^2} \cdot \frac{\xi'}{m} = \frac{\varepsilon_0 \xi'}{Ne^2} = \tau_\pm^\alpha, \\ \frac{\tau_0^2}{\tau_\beta^{2-\beta}} &= \frac{m\varepsilon_0}{Ne^2} \cdot \frac{\xi_1}{m} = \frac{\varepsilon_0 \xi_1}{Ne^2} = \tau_t^\beta. \end{aligned}$$

Окончательное выражение для комплексной диэлектрической проницаемости примет вид:

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{1}{(i\omega\tau_{LD})^{-1} + \frac{1}{(i\omega\tau_0)^2 + (i\omega\tau_\pm)^\alpha + (i\omega\tau_t)^\beta}}}. \quad (2.50)$$

На временах $\tau_0 \ll t < \tau_t$ можно пренебречь слагаемым, содержащим τ_0 , тогда получим

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{1}{(i\omega\tau_{LD})^{-1} + \frac{1}{(i\omega\tau_\pm)^\alpha + (i\omega\tau_t)^\beta}}}. \quad (2.51)$$

Снова приведем полученное выражение к виду Коула-Коула:

$$\begin{aligned} (i\omega\tau_\pm)^\alpha + (i\omega\tau_t)^\beta &= (i\omega\tau_c)^c, \\ (i\omega\tau_{LD})^{-1} + (i\omega\tau_c)^{-c} &= (i\omega\tau_\gamma)^{-\gamma}, \end{aligned}$$

$$\hat{\varepsilon}(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\gamma)^\gamma}. \quad (2.52)$$

Температурные зависимости времени релаксации τ_γ и параметра Коула-Коула γ имеют вид:

$$\tau_\gamma = (\tau_{LD}^{-c_0} + \tau_c^{-c_0})^{-1/c_0}, \quad \tau_c = (\tau_\pm^{\alpha_0} + \tau_t^{\alpha_0})^{-1/\alpha_0}, \quad (2.53)$$

$$\gamma = \frac{\tau_{LD}^{-c_0} + c\tau_c^{-c_0}}{\tau_{LD}^{-c_0} + \tau_c^{-c_0}}, \quad (2.54)$$

где

$$c_0 = \frac{1+c}{2}, \quad \alpha_0 = \frac{\alpha+\beta}{2},$$

$$c = \frac{\alpha\tau_\pm^{\alpha_0} + \beta\tau_t^{\alpha_0}}{\tau_\pm^{\alpha_0} + \tau_t^{\alpha_0}}$$

$$\tau_{LD} = \tau_{LD}^\infty \exp(E_{LD} / k_B T),$$

$$\tau_\pm = \tau_\pm^\infty \exp(E_\pm / k_B T),$$

$$\tau_t = \tau_t^\infty \exp(E_t / k_B T).$$

2.6. Сравнение с экспериментом

В этом параграфе проведем проверку построенной модели диэлектрической релаксации льда. Для этого осуществим фитинг экспериментальных данных с помощью полученного выражения для времени релаксации (2.53). Подгонку экспериментальных данных производим с помощью программы MatLab. На рис. 6 представлены результаты подгонки для всей области температур, включая область низких температур.

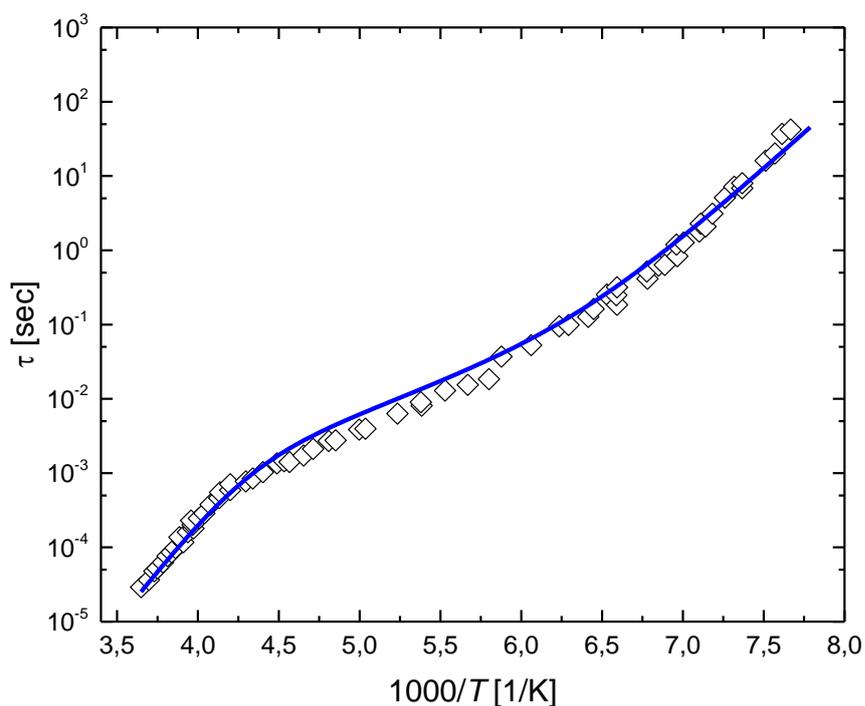


Рис. 6 Результаты подгонки экспериментальных данных [23] для температурной зависимости времени релаксации τ .

Результаты фитинга представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты фитинга экспериментальных данных, используя феноменологическую модель

τ_{\pm}^{∞} , sec	τ_{LD}^{∞}	E_{\pm} , eV	E_{LD} , eV
$6,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-15} c$	0,158	0,55
τ_t^{∞} , sec	E_t , eV	α	β
$2,25 \cdot 10^{-14}$	0.39	0,92	0,95

Рис. 6 демонстрирует хорошее согласие полученного выражения для времени релаксации с экспериментальными результатами. Объясняются оба температурных кроссовера времени диэлектрической релаксации льда. Значение низкотемпературного кроссовера определяем уравнением:

$$\begin{aligned} \tau_i(T_c) &= \tau_{\pm}(T_c) \Rightarrow \\ T_c &= \frac{E_i - E_{\pm}}{k_B(\ln \tau_{\pm}^{\infty} - \ln \tau_i^{\infty})} \approx 156,6 \pm 5 \text{ К} \end{aligned} \quad (2.55)$$

которое находится в хорошем согласии с температурой кроссовера, полученного из эксперимента $T_c^{\text{exp}} = 153 \pm 3 \text{ К}$.

Глава 3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЛЬДА

3.1. Движение протонов во льду, контролируемое ловушками

Рассмотрим релаксационное поведение льда T_h ниже 240 К, тогда, как было показано в работе [31], диэлектрическая релаксация льда в основном определяется протонными перескоками вдоль водородной связи (ионные дефекты). Однако, из-за присутствия в системе структурного беспорядка и дефектов Бьеррума, перескок протонов может быть блокирован [20]. Возможная блокировка движения протона из-за присутствия ориентационных D дефектов изображена на рис. 7. Перескок протона будет возможен, если хотя бы один D дефект уйдет (синие стрелки) в результате вращения соседних молекул воды (обозначены синим). Блокировка перескоков протонов также возникает в ситуации, когда по какому-то участку сети прошел ион H_3O^+ , в результате следующий такой ион по тому же пути пройти не сможет. Освобождение пути возможно, когда по нему пройдет D дефект. Аналогично себя ведут дефекты OH^- и L. Эти процессы становятся существенными при низких температурах, поскольку миграция дефектов Бьеррума заметно замедляется из-за их высокой энергии активации. Таким образом, в системе образуются так называемые ловушки, попадая в которые протоны оказываются локализованными и не могут осуществить перескок в течение определенного времени.

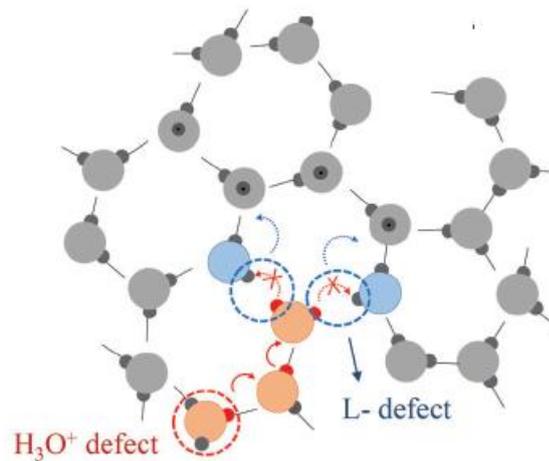


Рис. 7. Схематическое представление одного из вариантов блокировки перескока протона ориентационными дефектами Бьеррума.

Для микроскопического описания миграции протонов через локализованные состояния во льду, наиболее удобным и эффективным подходом является модель многократного захвата (multiple-trapping model) (МТ) [43–45]. Эта модель является базовой для описания транспорта носителей заряда через широко распределенные локализованные состояния в широком классе неупорядоченных систем. В МТ модели протон движется по делокализованным состояниям с энергией выше края подвижности E_c . Это движение прерывается путем захвата в локализованные состояния, находящиеся ниже энергии E_c , с последующей активацией протона обратно в проводящее состояние на край подвижности. Локализованные состояния распределены по энергиям с плотностью $\rho(E)$. Для неорганических материалов плотность распределения локализованных состояний имеет экспоненциальный вид

$$\rho(E) = \frac{N_L}{T_0} \exp\left(\frac{E - E_c}{T_0}\right) \quad (3.1)$$

где N_L - полная плотность локализованных состояний, T_0 - параметр, характеризующий ширину распределения. Транспорт протона в рамках модели МТ схематически показан на рис. 8. При низких температурах большая часть локализованных состояний заполнена.

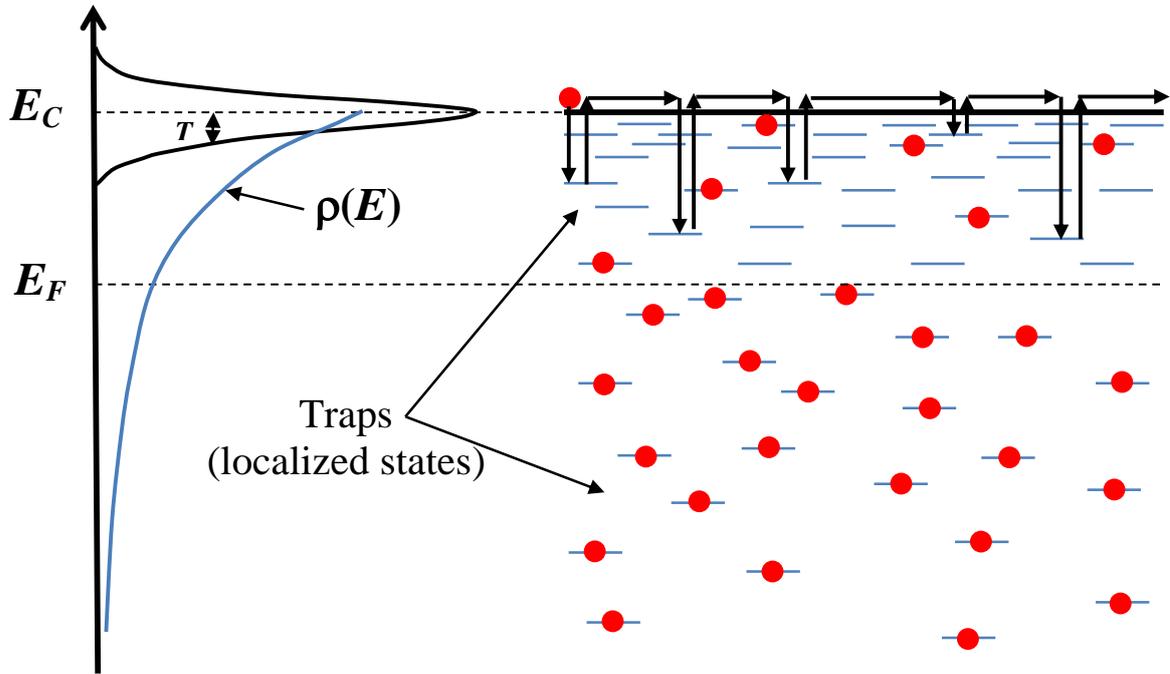


Рис. 8 Иллюстрация МТ модели: на левом рисунке изображена плотность состояний, на правом рисунке показаны захват и эмиссия протонов из локализованных состояний (ловушек).

В соответствии с МТ моделью полная концентрация протонов n складывается из концентрации делокализованных n_c и захваченных в ловушки (локализованных) протонов n_L

$$n = n_c + n_L \quad (3.2)$$

Для концентрации делокализованных протонов можем записать $n_c = N_c f_c$, где N_c полная концентрация и f_c число заполнения делокализованных состояний. Поскольку локализованные состояния распределены по энергиям с плотностью $\rho(E)$, то n_L представим в виде

$$n_L = \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) f_L(E) dE \quad (3.3)$$

где $f_L(E)$ – число заполнения локализованного уровня с энергией E . Функция $f_L(E)$ удовлетворяет кинетическому уравнению [45]:

$$\frac{\partial f_L(E)}{\partial t} = w_{C \rightarrow L}(E) f_C (1 - f_L(E)) - w_{L \rightarrow C}(E) f_L(E) \quad (3.4)$$

Здесь $w_{C \rightarrow L}(E)$ – скорость захвата протона в локализованное состояние с энергией E , $w_{L \rightarrow C}(E)$ – скорость эмиссии протона из него, которые связаны условием детального равновесия

$$w_{L \rightarrow C} = e^{(E-E_c)/T} w_{C \rightarrow L} \quad (3.5)$$

Скорость захвата будем считать слабо зависящей от энергии ловушки: $w_{C \rightarrow L} \approx w_0$. Строгое решение уравнения (3.4) затруднительно, поэтому примем, что $f_L \ll 1$, данное условие справедливо при достаточно высоких температурах и малых временах, и приведем уравнение (3.4) к более простому виду

$$\frac{\partial f_L(E)}{\partial t} = w_0(E) f_C - w_0 e^{(E-E_c)/T} f_L(E) \quad (3.6)$$

Решаем уравнение (3.6) в представлении Лапласа, получаем следующую связь концентраций локализованных и делокализованных протонов в представлении Лапласа

$$\hat{n}_L(s) = \hat{K}(s) \hat{n}_C(s), \quad (3.7)$$

где

$$\hat{K}(s) = \frac{1}{N_C} \int_{-\infty}^{E_c} \frac{\rho(E) dE}{s / w_0 + e^{(E-E_c)/T}} \quad (3.8)$$

или во временной области

$$n_L(t) = \int_0^t K(t-t') n_C(t') dt', \quad (3.9)$$

где

$$K(t) = w_0 N_C^{-1} \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) \exp(-w_0 t e^{(E-E_c)/T}) dE. \quad (3.10)$$

$K(t)$ – функция памяти.

Далее, примем во внимание, что концентрация протонов удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \quad (3.11)$$

где поток \mathbf{J} выражается через концентрацию делокализованных протонов

$$\mathbf{J} = \mathbf{v}n_c - D_c \nabla n_c. \quad (3.12)$$

Здесь $\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$ – средняя скорость направленного движения, \mathbf{E} – внешнее электрическое поле, μ – подвижность протонов, D_c – коэффициент диффузии делокализованных протонов. В отсутствии внешнего электрического поля из уравнений (3.11) и (3.12) получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_c \Delta n_c. \quad (3.13)$$

Подставляем сюда (3.2) и переходим в Лаплас представление, получаем

$$s(1 + \hat{K}(s))\hat{n}_c(\mathbf{r}, s) - n(\mathbf{r}, 0) = D_c \Delta \hat{n}_c(\mathbf{r}, s), \quad (3.14)$$

где мы приняли во внимание уравнение (3.7). Фурье-преобразование по пространственным координатам в уравнении (3.14) дает следующее решение уравнения (3.14)

$$\hat{n}_c(\mathbf{q}, s) = \frac{n(\mathbf{q}, 0)}{s(1 + \hat{K}(s)) + D_c q^2}. \quad (3.15)$$

Примем для определенности, что $n(\mathbf{r}, 0) = N\delta(\mathbf{r})$, где N общее число протонов в некотором объеме образца. Тогда из уравнения (3.15) найдем выражение для среднего квадратичного смещения (СКС) протонов в представлении Лапласа

$$\begin{aligned}\hat{\gamma}(s) &= L[\langle r^2(t) \rangle; s] = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \hat{n}(\mathbf{q}, s) \Big|_{\mathbf{q}=0} = \\ &= -\frac{(1 + \hat{K}(s))}{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \hat{n}_c(\mathbf{q}, s) \Big|_{\mathbf{q}=0} = \frac{6D_c}{s^2(1 + \hat{K}(s))}.\end{aligned}\quad (3.16)$$

Найдем выражение для КДП льда. Примем, согласно работе [31], что дефекты Бьеррума совершают нормальное диффузионное движение, поэтому СКС этих дефектов в представлении Лапласа имеет вид

$$\hat{\gamma}_{LD}(s) = \frac{6D_{LD}}{s^2}, \quad (3.17)$$

где D_{LD} – коэффициент диффузии ориентационных дефектов. Для СКС ионных дефектов примем полученное выше выражение (3.16). Тогда выражение для КДП льда примет вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \frac{i\omega}{\tau_{LD}^{-1} + \tau_{\pm}^{-1}(1 + \hat{K}(i\omega))^{-1}}}, \quad (3.18)$$

где мы приняли следующие обозначения для характерных времен релаксации ориентационных и ионных дефектов

$$\tau_{LD} = \frac{T\varepsilon_0}{N_{LD}q_{LD}^2 D_{LD}}, \quad \tau_{\pm} = \frac{T\varepsilon_0}{N_{\pm}q_{\pm}^2 D_C}. \quad (3.19)$$

Далее необходимо конкретизировать плотность распределения локализованных состояний. Пусть плотность локализованных состояний имеет экспоненциальный вид (3.1). Подставляя выражение для $\rho(E)$ в уравнение (3.8), получим

$$\hat{K}(s) = \frac{\alpha\theta}{T} \int_{-\infty}^{E_C} \frac{e^{\alpha(E-E_C)/T} dE}{s/w_0 + e^{(E-E_C)/T}}, \quad (3.20)$$

где $\alpha = T/T_0 < 1$ – дисперсионный параметр, $\theta = N_L/N_C$. Осуществляя замену $e^{(E-E_C)/T} = u$ в этом интеграле, получим

$$\hat{K}(s) = \alpha\theta \int_0^1 \frac{u^{\alpha-1}}{u + s/w_0} du = \frac{\theta w_0}{s} {}_2F_1[1, \alpha, 1 + \alpha, -w_0/s]. \quad (3.21)$$

Здесь ${}_2F_1[a, b, c, z]$ - гипергеометрическая функция. На частотах $s \ll w_0$ можно воспользоваться следующим разложением гипергеометрической функции

$${}_2F_1[1, b, 1 + b, -1/z] \stackrel{|z| \ll 1}{\approx} b \left\{ \frac{\pi z^b}{\sin \pi b} - \frac{z}{1-b} + \frac{z^2}{2-b} + \dots \right\}. \quad (3.22)$$

Используя это разложение, найдем следующее приближенное выражение для $\hat{K}(s)$

$$\hat{K}(s) = \frac{\pi\alpha\theta}{\sin \pi\alpha} \left(\frac{s}{w_0} \right)^{\alpha-1} = (s\tau_\alpha)^{\alpha-1}, \quad (3.23)$$

где

$$\tau_\alpha = w_0^{-1} \left(\frac{\sin \pi\alpha}{\pi\alpha\theta} \right)^{1/(1-\alpha)}. \quad (3.24)$$

Укажем также выражение для функции памяти во временной области, которое получается из выражения (3.10) при подстановке сюда экспоненциальной плотности состояний (3.1)

$$K(t) = \alpha\theta w_0^{1-\alpha} t^{-\alpha} \gamma_\alpha(w_0 t). \quad (3.25)$$

Здесь $\gamma_\alpha(x)$ - неполная гамма функция. На временах $t \gg w_0^{-1}$: $\gamma_\alpha(w_0 t) \approx \Gamma(\alpha)$, поэтому $K(t) \simeq \theta \Gamma(1 + \alpha) w_0^{1-\alpha} t^{-\alpha}$.

Подстановка выражения (3.23) в уравнение для СКС (3.16), приводит к следующему выражению

$$\hat{\gamma}(s) = \frac{6D_C}{s^2 (1 + (s\tau_\alpha)^{\alpha-1})}. \quad (3.26)$$

При $s \gg \tau_\alpha^{-1}$ выражение (3.26) приобретает вид

$$\hat{\gamma}(s) \approx 6D_C \tau_\alpha^{1-\alpha} s^{-1-\alpha}, \quad (3.27)$$

которое во временной области приводит к следующему поведению СКС протонов

$$\gamma(t) = \langle r^2(t) \rangle = \frac{6D_C}{\theta\Gamma(1+\alpha)} \frac{\sin \pi\alpha}{\pi\alpha} t^\alpha, \quad (3.28)$$

что соответствует аномальному диффузионному движению протонов, обусловленному ловушками, сформированными из ориентационных дефектов Бьерумма, а также, возможно, и других типов дефектов.

Подстановка выражения (3.23) в уравнение для КДП льда (3.18), приводит к выражению

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \frac{1}{(i\omega\tau_{LD})^{-1} + (i\omega\tilde{\tau}_\pm)^{-\alpha}}}, \quad (3.29)$$

где

$$\tilde{\tau}_\pm = w_0^{-1} \left(\frac{\pi\alpha\theta w_0 \tau_\pm}{\sin \pi\alpha} \right)^{1/\alpha}. \quad (3.30)$$

Выражение (3.29) было применено в [31] для описания диэлектрического отклика во льду при температурах выше 175 К. Как было показано в [31] это выражение при значениях α близких к единице, хорошо описывает симметрично уширенный пик диэлектрических потерь и может быть приведено к выражению Коула-Коула. Характерное время релаксации, найденное из этого выражения позволяет описать изменение наклона времени релаксации (высокотемпературный кроссовер) при температуре вблизи 235 К и оценить температуру кроссовера.

Таким образом, причина уширения пика диэлектрических потерь льда при температурах близи 235 К и ниже нам видится в аномальном диффузионном движении ионных дефектов, которое обусловлено ловушками, которые формируют ориентационные дефекты, а также, возможно, другие дефекты структуры льда.

3.2. Диэлектрическая релаксация льда при низких температурах

При достаточно низких температурах, ниже 175 К, становятся существенными процессы, происходящие на достаточно больших временах. Тогда заполнение ловушек не мало и пренебрегать f_L в первом слагаемом правой части уравнения (3.4) не правомерно. Однако, в силу нелинейности уравнения (3.4), строгое решение его затруднительно. Поэтому, следуя работе [46], будем решать его по теории возмущений около установившегося состояния. Для установившегося состояния имеем

$$\frac{\partial \bar{f}_L(E)}{\partial t} = w_0 \bar{f}_C (1 - \bar{f}_L(E)) - w_0 e^{(E-E_C)/T} \bar{f}_L(E) = 0 \Rightarrow \bar{f}_L(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/T}} \quad (3.31)$$

Здесь мы приняли, что в установившемся состоянии

$$\bar{f}_C = e^{(E_F - E_C)/T}, \quad (3.32)$$

где E_F – уровень Ферми. Вблизи установившегося состояния примем

$$f_C = \bar{f}_C + \Delta f_C, \quad f_L = \bar{f}_L + \Delta f_L. \quad (3.33)$$

Подставляем эти выражения для функций заполнения состояний в уравнение (3.4) и, с учетом (3.31), получаем

$$\frac{\partial \Delta f_L(E)}{\partial t} = w_0 (1 - \bar{f}_L(E)) \Delta f_C - w_0 (\bar{f}_C + e^{(E-E_C)/T}) \Delta f_L(E). \quad (3.34)$$

Решение полученного уравнения (3.34) в представлении Лапласа имеет вид

$$\hat{\Delta f}_L = \frac{1 - \bar{f}_L}{s / w_0 + \bar{f}_C + e^{(E-E_C)/T}} \Delta \hat{f}_C = \frac{\bar{f}_L (1 - \bar{f}_L)}{s / w_L + 1} \cdot \frac{\Delta \hat{f}_C}{\bar{f}_C}, \quad (3.35)$$

где $w_L = w_0 \bar{f}_C / \bar{f}_L$. Из уравнения (3.35) следует следующее выражение для Лаплас образа функции памяти

$$\hat{K}(s) = \frac{1}{N_C} \int_{-\infty}^{E_C} \frac{(1 - \bar{f}_L(E)) \rho(E) dE}{s / w_0 + \bar{f}_C + e^{(E-E_C)/T}}. \quad (3.36)$$

Снова выбираем экспоненциальную плотность распределения локализованных состояний (3.1) для расчета $\hat{K}(s)$. Подставляя (3.1) в уравнение (3.36) и снова осуществляя замену $\exp((E - E_C)/T) = u$, получим

$$\begin{aligned} \hat{K}(s) &= \frac{\alpha\theta w_0}{s} \int_0^1 u^\alpha \left(\frac{1}{u + \bar{f}_C} - \frac{1}{u + \bar{f}_C + s/w_0} \right) du = \\ &= \frac{\alpha\theta w_0}{\bar{f}_C(1+\alpha)s} \left({}_2F_1[1, 1+\alpha, 2+\alpha, -1/\bar{f}_C] - \frac{{}_2F_1[1, 1+\alpha, 2+\alpha, -(s/w_0 + \bar{f}_C)^{-1}]}{s/\bar{f}_C w_0 + 1} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Снова, принимая, что $s \ll w_0$, а также, что $\bar{f}_C \ll 1$, воспользуемся разложением гипергеометрической функции (3.22). В результате получим

$$\hat{K}(s) \approx \frac{\pi\alpha\theta\bar{f}_C^{\alpha-1}}{\sin\pi\alpha} \cdot \frac{(s/\omega_0\bar{f}_C + 1)^\alpha - 1}{s/\omega_0\bar{f}_C}. \quad (3.38)$$

Если температуры таковы, что в частотном окне пика диэлектрических потерь выполняется условие: $s \gg w_0\bar{f}_C$, то нетрудно заметить, что асимптотическое выражение, полученное из (3.38) в этом пределе, совпадает с (3.23). Однако, если температуры таковы, что удовлетворяется условие $s < w_0\bar{f}_C$, то выражение (3.38) может быть разложено по степеням $s/\omega_0\bar{f}_C$ и мы получаем следующее приближенное выражение

$$\hat{K}(s) \approx \frac{\pi\alpha^2\theta\bar{f}_C^{\alpha-1}}{\sin\pi\alpha} \cdot \left(1 - \frac{(1-\alpha)s}{2w_0\bar{f}_C} \right). \quad (3.39)$$

Проанализируем поведение времени релаксации в зависимости от температуры при выборе функции памяти в виде (3.39). Время релаксации определяется по положению пика мнимой части КДП, которая определяется выражением (3.18). При достаточно низких температурах можно упростить выражение для КДП. Действительно, поскольку энергия активации ориентационных дефектов существенно больше энергии активации ионных

дефектов, то при низких температурах возможно выполнение условия: $\tau_{\pm} \ll \tau_{LD}$. Тогда из выражения (3.18) следует, что

$$\varepsilon^*(\omega) \approx \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_{\pm}(1 + \hat{K}(i\omega))} \quad (3.40)$$

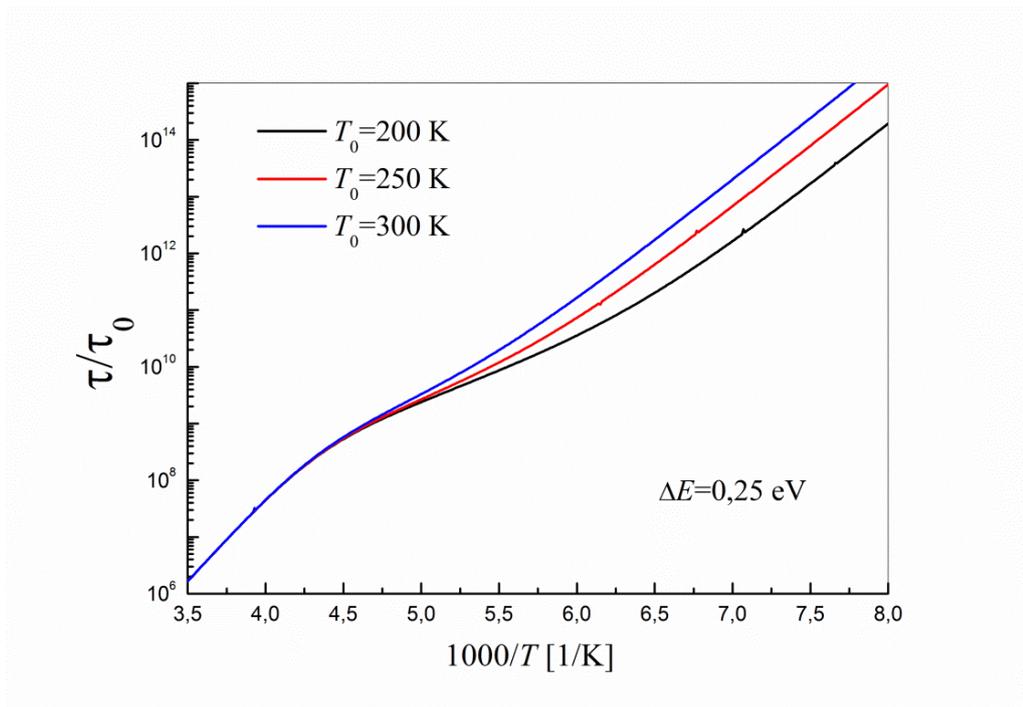
Поскольку, как было показано в [31], дисперсионный параметр α близок к единице, потому что уширение пика потерь мало, то, как это следует из выражения (3.39), можно пренебречь зависимостью от частоты в выражении для функции памяти и приблизить КДП при низких температурах выражением Дебая (3.40). Время релаксации в таком приближении примет вид

$$\tau \approx \tau_{\pm}(1 + \hat{K}(0)) = \tau_{\pm} \left(1 + \frac{\alpha^2\theta}{1 - \alpha} e^{(1-\alpha)(E_C - E_F)/T} \right) \quad (3.41)$$

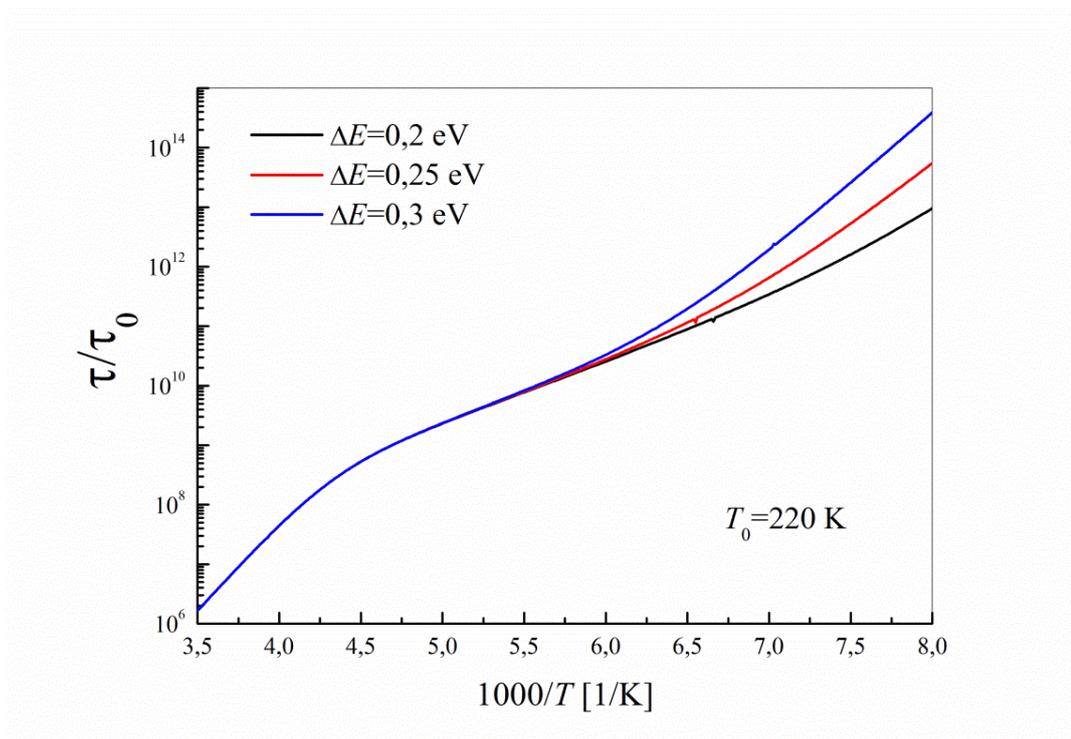
Здесь характерное время релаксации ионных дефектов в отсутствии ловушек τ_{\pm} определяется законом Аррениуса: $\tau_{\pm} = \tau_{\pm}^{\infty} \exp(E_{\pm}/T)$, где E_{\pm} - энергия активации ионных дефектов. Из уравнения (3.41) непосредственно видно, что характерное время релаксации отклоняется от аррениусовского поведения, что мы и наблюдаем на эксперименте (см. рис. 5). Из выражения (3.41) можно заметить, что при $\alpha^2\theta/(1-\alpha) \ll 1$, в некотором температурном интервале, возможно, удовлетворить условию $\hat{K}(0) \ll 1$. Тогда $\tau \approx \tau_{\pm}$ и наклон времени релаксации в логарифмическом масштабе в зависимости от обратной температуры равен E_{\pm} . При понижении температуры, возможно удовлетворить обратному условию: $\hat{K}(0) \gg 1$. Тогда $\tau \approx \tau_{\pm}\hat{K}(0)$ и наклон времени релаксации в логарифмическом масштабе в зависимости от обратной температуры возрастает до значения $E_{\pm} + (1-\alpha)(E_C - E_F)$. Можно оценить характерную температуру, при которой происходит смена наклона времени релаксации из уравнения

$$\hat{K}(0) = 1 \Rightarrow T_{C2} = \frac{(1-\alpha)(E_C - E_F)}{\ln((1-\alpha) / \alpha^2 \theta)} \quad (3.42)$$

Отметим, что используя основное выражение для комплексной диэлектрической проницаемости (3.29) и уравнение (3.37) для функции памяти, возможен расчёт температурной зависимости времени релаксации, в широком диапазоне температур включая оба кроссовера при помощи численных вычислений. Рис. 9 показывает результаты численного расчета времени релаксации в логарифмической шкале от температуры. Значения параметров модели были выбраны из условия, чтобы характеристические температуры кроссовера были близки к значениям, полученным экспериментально. Характеристическое время релаксации ориентационных и ионных дефектов подчиняется уравнению Аррениуса: $\tau_{LD,\pm} = \tau_{LD,\pm}^{\infty} \exp(E_{LD,\pm} / T)$. Рис. 9 явно демонстрирует качественное согласие температурной зависимости, полученной в новой модели, с наблюдаемым времени релаксации (рис. 5). Также на рис. 9а наблюдается, что с увеличением температуры T_0 низкотемпературный кроссовер смещается к низким температурам. К тому же рис. 9б демонстрирует, что изменение параметра ΔE изменяет наклон зависимости времени релаксации в регионе низких температур.



a)



б)

Рис. 9. Данные модели для времени релаксации в безразмерных единицах ($\tau_0 = \omega^{-1}$) при различных значениях параметра T_0 (а) и ΔE (б)

3.3. Сравнение с экспериментом

В данной секции проведем верификацию модели, изложенной выше на экспериментальных данных работ [16, 18, 20] для температурной зависимости времени диэлектрической релаксации льда.

На рис. 10 представлены результаты подгонки экспериментальных температурных зависимостей времени диэлектрической релаксации льда работ [16, 18, 20] при температурах ниже 225 К с помощью теоретической зависимости, определяемой уравнением (3.41). Этот рисунок непосредственно демонстрирует хорошее согласие найденной температурной зависимости времени релаксации с экспериментом при низких температурах. В таблице 1 приведены значения параметров модели, найденных в результате процедуры подгонки. Значение дисперсионного параметра α оценено из подгонки низкотемпературного кроссовера [20] и равно $\alpha \approx 0,92$. Из таблицы 2 можно видеть, что оценки энергии E_{\pm} приблизительно близки, однако значения таких параметров, как $\Delta E = E_C - E_F$ и $\theta = N_L/N_C$, которые и определяют неаррениусовское поведение времени релаксации при низких температурах, существенно различаются. Эти параметры характеризуют беспорядок в системе, поэтому в экспериментах указанных работ существенно различаются измеряемые образцы по степени неупорядоченности структуры. Очевидно, что на этот факт влияют такие факторы как способы приготовления образцов и температурные протоколы диэлектрических измерений в них [20].

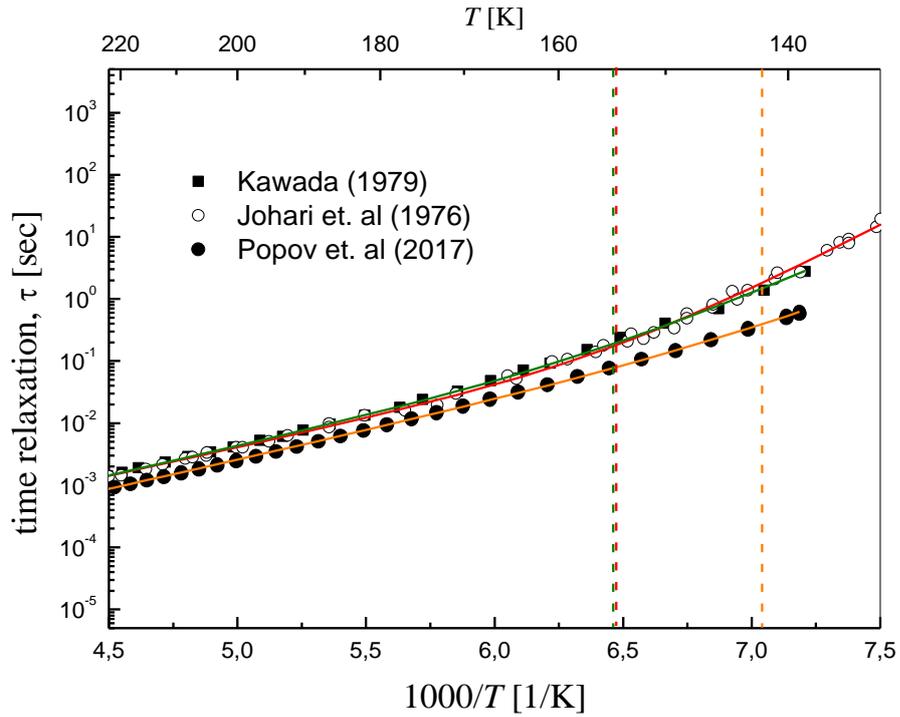


Рис. 10. Графическое изображение результатов численной подгонки экспериментальных данных из работ [16] (белые круги), [18] (черные квадраты), [20] (черные круги) для времени релаксации теоретических кривых (3.41) (сплошной красный, зеленый, и оранжевая линии для работ [16, 18, 20], соответственно). Вертикальные пунктирные линии указывают на позицию температуры «низкотемпературного кроссовера» (цвета линий соответствуют цветам подгоночных кривых для времени релаксации [16, 18, 20]).

Таблица 2. Значения параметров модели E_{\pm} , τ_{\pm}^{∞} , $\Delta E = E_C - E_F$, $\theta = N_L/N_C$ и температуры «низкотемпературного кроссовера», полученные в результате численной подгонки экспериментальных данных из работ [16, 18, 20] для времени релаксации с помощью теоретической зависимостью (3.41). Значение показателя степени $\alpha \approx 0,92$ для всех экспериментов.

	E_{\pm} eV	$\tau_{\pm}^{\infty} 10^{-8}$ sec	ΔE eV	$\theta, 10^{-3}$	T_{C2}, K
Johari et. al	0.209	2.198	0.36	0.041	145.7
Kawada	0.204	3.07	0.237	1.276	147.6
Popov et. al	0.1964	2.783	0.203	9.284	137.4

3.4. Диэлектрическая релаксация льда в водно-желатиновых смесях

В данной секции применим разработанную в предыдущих секциях микроскопическую модель диэлектрической релаксации льда для описания релаксационного поведения льда в водно-желатиновых смесях малых концентраций.

В работе [30] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии были выполнены измерения спектра диэлектрических потерь в частично кристаллизованных водно-желатиновых смесях с концентрацией желатина 1-5 % в температурной интервале от 123 К до 298 К. Эти системы содержат гексагональный лед. Было обнаружено четыре релаксационных процесса (см. рис. 11). При температурах ниже температуры кристаллизации наблюдается пик диэлектрических потерь, который разделен на четыре пика вблизи температуры 225 К, соответствующие диэлектрической релаксации льда. Температурная зависимость времени релаксации льда для доминирующего процесса имеет три температурных диапазона с различной энергией активации (см. рис. 12). Как можно заметить из рис. 12, промежуточный температурный интервал с наименьшей энергией активации уменьшается с увеличением концентрации желатина.

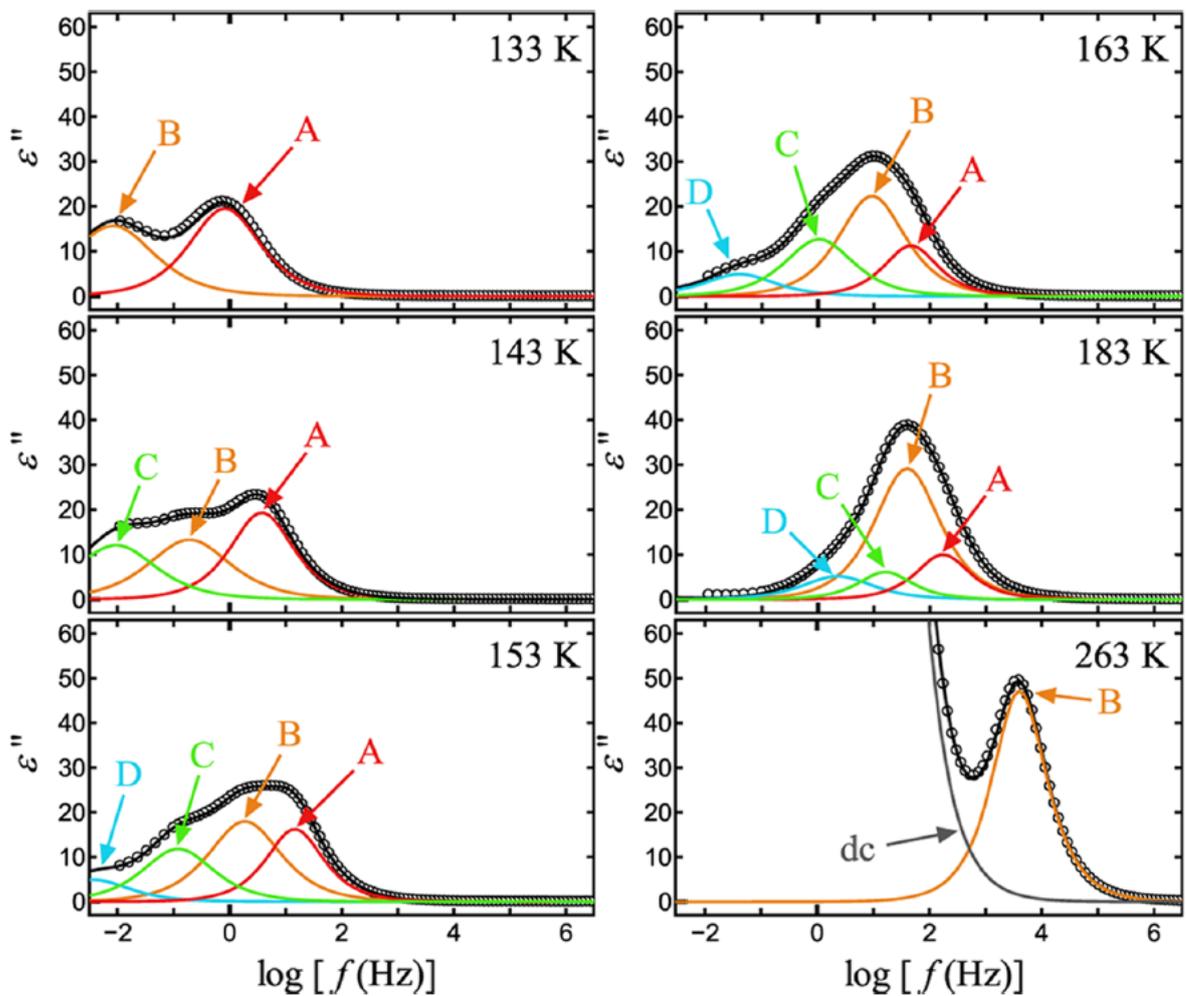


Рис. 11. Экспериментальные частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости льда для 2 % содержания желатина при различных температурах. Красные, оранжевые, зеленые, светло-голубые и серые сплошные линии представляют процессы A-D и проводимость постоянного тока соответственно. Черные сплошные линии соответствуют сумме всех процессов. Стрелки на каждом рисунке обозначают описанные процессы релаксации. Рисунок взят из работы [30].

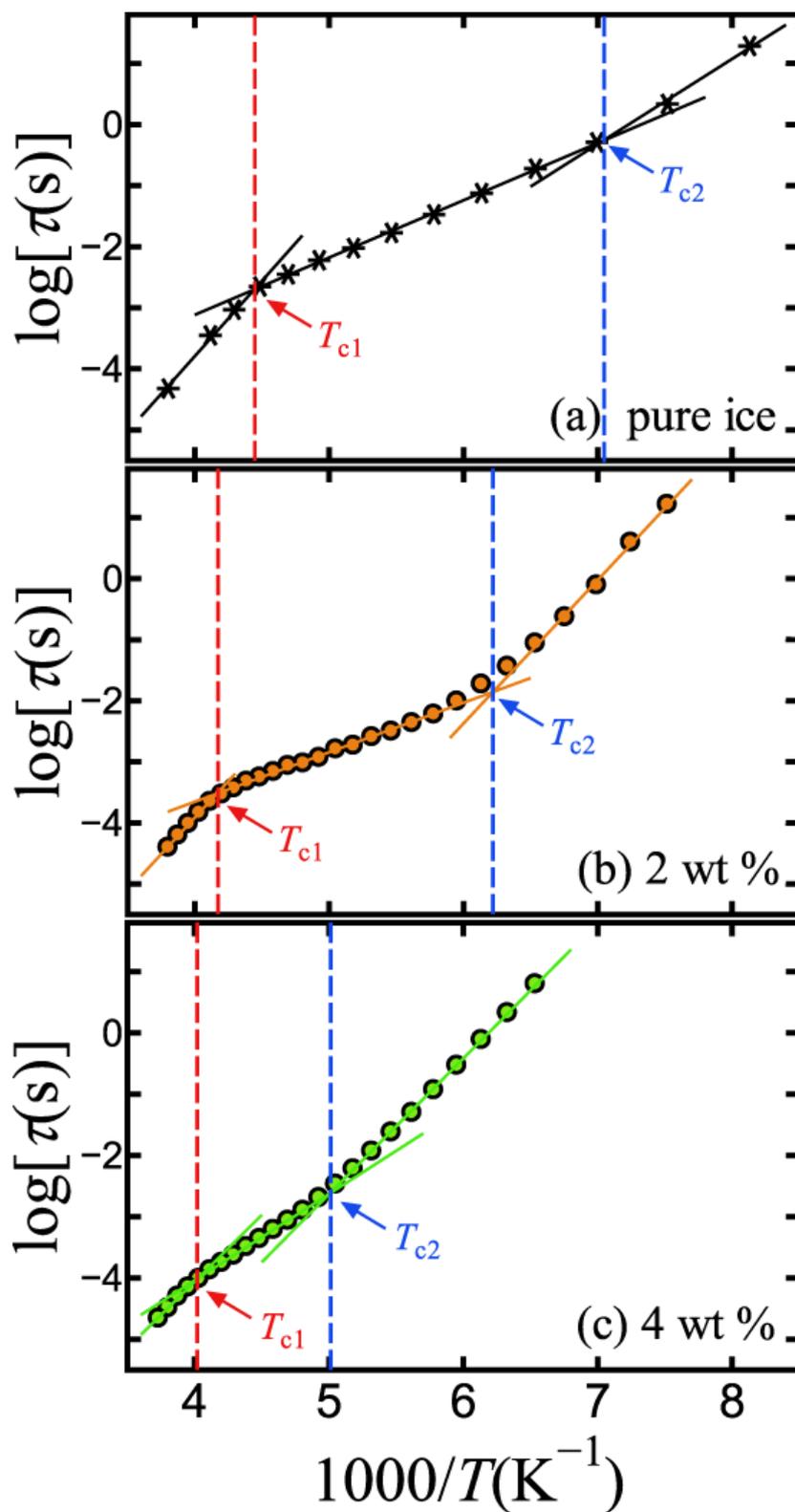


Рис. 12. Температурные зависимости времени релаксации льда доминирующего процесса для чистого льда (а), 2% (б), 4% (с) водно-желатиновых смесей. Красные и синие вертикальные пунктирные линии обозначают температуры T_{c1} и T_{c2} высокотемпературного и низкотемпературного кроссоверов соответственно. Рисунок взят из работы [30].

Можно заметить, что качественно поведение времени релаксации водно-желатиновых смесей согласуется с поведением времени релаксации чистого льда (см. рис. 5). Уменьшение промежуточного диапазона температур с наименьшей энергией активации при увеличении концентрации желатина согласуется с тем, что мы наблюдаем для теоретических зависимостей времени релаксации, полученных из выражения (3.18) при увеличении температуры T_0 (см. рис. 9). Поэтому, используя общее выражение для комплексной диэлектрической проницаемости (3.18), путем численных расчетов, проведем подгонку экспериментальных температурных зависимостей времени релаксации льда с различным содержанием желатина, представленных на рис. 13.

На рис. 13 представлены результаты численной подгонки экспериментальных температурных зависимостей времени диэлектрической релаксации льда и 2%, 4% водно-желатиновых смесей из работы [30] в температурном диапазоне от 300 К до 130 К с помощью температурной зависимости (3.43). В таблице 3 представлены полученные значения микроскопических параметров.

$$\tau = \left(\frac{1}{\tau_{LD}} + \frac{1}{\tau_{\pm}(1 + \hat{K}(0))} \right)^{-1}, \quad (3.43)$$

где

$$\tau_{LD,\pm} = \tau_{LD,\pm}^{\infty} \exp(E_{LD,\pm} / T)$$

$$\hat{K}(0) = \frac{\alpha^2 \theta}{1 - \alpha} e^{(1-\alpha)(E_C - E_F)/T}.$$

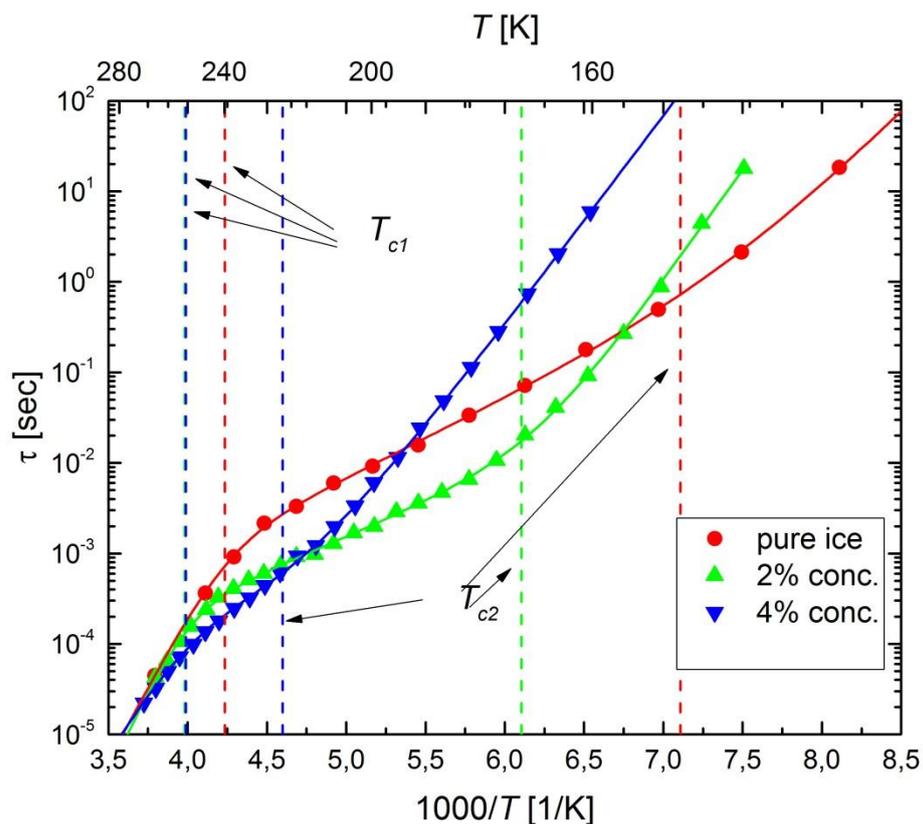


Рис. 13 Результаты процедуры подгонки температурной зависимости времени релаксации чистого льда, 2%, 4% водно-желатиновой смесей. Вертикальные штрихованные линии указывают на характерные температуры T_{c1} и T_{c2} соответственно.

Таблица 3. Значения микроскопических параметров для чистого льда и 2%, 4% водно-желатиновой смеси.

	E_{LD}, eV	E_{\pm}, eV	$\Delta E, eV$	$\tau_{LD}^{\infty}, 10^{-18},$ sec	$\tau_{\pm}^{\infty}, 10^{-7},$ sec	$\theta, 10^{-7}$	T_{C1}, K	T_{C2}, K
Чистый лёд	0,66	0,17	0,20	10,9	3,18	2,85	236,13	140,7
2% смесь	0,76	0,15	0,37	24,3	2,82	10,26	251,15	163,8
4% смесь	0,57	0,10	0,39	2,25	1,18	30,83	250,7	218,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулируем основные результаты и выводы магистерской диссертации.

Основные результаты:

1. Используя ланжевеновский подход построена феноменологическая модель диэлектрической релаксации льда, которая позволила объяснить недебаевское поведение пика диэлектрических потерь и описать сложное поведение времени релаксации в зависимости от температуры. А именно, изменения наклонов, в логарифмическом масштабе, времени релаксации при высоких и низких температурах в зависимости от обратной температуры.
2. В рамках феноменологической модели получено новое выражение для частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, позволяющее описать форму основного пика диэлектрических потерь гексагонального льда.
3. Найдено явное аналитическое выражение для температурной зависимости времени релаксации, которое находится в хорошем согласии с наблюдаемым на эксперименте поведением времени релаксации гексагонального льда в зависимости от температуры.
4. С помощью процедуры численной подгонки получены оценки температур высокотемпературного и низкотемпературного кроссоверов, согласующиеся с экспериментально обнаруженными.
5. Базируясь на модели многократного захвата носителей заряда в локализованные состояния в неупорядоченных средах, разработана микроскопическая модель диэлектрической релаксации льда, которая позволила понять физические механизмы, ответственные за наблюдаемое сложное релаксационное поведение льда, а также связать наблюдаемые на эксперименте величины с микроскопическими параметрами среды.
6. В рамках микроскопического подхода получено общее выражение для комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов с водородными

связями для произвольного распределения локализованных состояний, справедливое в широком диапазоне частот и температур.

7. В рамках микроскопического подхода найдена температурная зависимость времени релаксации, содержащая параметры микроструктуры среды. Полученная зависимость позволила с хорошей точностью описать наблюдаемую на эксперименте температурную зависимость времени релаксации в широком температурном диапазоне, а также оценить температуры кроссоверов и энергии активации дефектов.

8. С помощью построенной микроскопической модели с хорошей точностью описано температурное поведение диэлектрической релаксации льда в водно-желатиновой смеси при различных концентрациях.

Основные выводы:

1. Диэлектрическая релаксация льда обусловлена миграцией дефектов структуры двух видов: ионизационных $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ и ориентационные L-D дефектов Бьеррума.

2. Поскольку концентрация ориентационных дефектов намного превышает концентрацию ионных дефектов, а энергия активации ориентационных дефектов выше, то при высоких температурах (выше 240 К) релаксация происходит преимущественно за счет миграции ориентационных дефектов. Ориентационные дефекты мигрируют по закону нормальной диффузии, поэтому спектр диэлектрических потерь в этом температурном диапазоне имеет дебаевскую форму.

3. При понижении температуры механизм релаксации посредством ориентационных дефектов замедляется (энергия активации выше) и преимущество получает механизм посредством ионных дефектов. Ионные дефекты движутся на фоне замедленного движения ориентационных дефектов, которые создают разрывы водородных связей, нарушая связность кристаллической структуры и тем самым обуславливая аномальное

диффузионное движение ионных дефектов. Это, в свою очередь, является причиной уширения пика диэлектрических потерь ниже температуры 240 К.

4. Изменение механизма релаксации с преимущественного движения ориентационных дефектов к преимущественному движению ионных приводит к неаррениусовскому поведению времени релаксации в зависимости от температуры вблизи температуры 235 К (высокотемпературный кроссовер).

5. При дальнейшем понижении температуры возникает сильнокоррелированное движение ионных и ориентационных дефектов, которое обуславливает неаррениусовское поведение времени релаксации при низких температурах (вблизи 155 К).

6. Основным механизмом аномального движения ионных дефектов является захват протонов в так называемые ловушки, сформированные ориентационными дефектами Бьеррума. Дефекты Бьерумма, образуя локальные разрывы в сетке Н-связей, формируют локализованные состояния для протонов, с широким распределением по энергиям.

7. При достаточно низких температурах (ниже 155 К) глубокие ловушки (ниже уровня Ферми) становятся полностью заполненными, и протоны не могут быть освобождены от них в текущий момент времени. Для мелких ловушек (выше уровня Ферми) устанавливается квазиравновесное заполнение. Отклонение поведения времени релаксации при низких температурах (ниже 155 К) от аррениусовского возможно в случае, когда эффект захвата в ловушки является доминирующим, при этом емкость ловушки значительно превышает емкость зоны проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bjerrum, N. Structure and properties of ice / N. Bjerrum // *Science*. – 1952. – V. 115, 2989. – P. 385-390.
2. Головин, Ю. И. Вода и лёд – знаем ли мы о них достаточно / Ю. И. Головин // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, 9. – С. 66-72.
3. Ice XV: a new thermodynamically stable phase of ice / C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer, J. L. Finney // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 103, 10. – P. 105701.
4. Barnes, W. H. The Crystal Structure of Ice between 0 degrees C. and -183 degrees C / W. H. Barnes // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1929. – V. 125, 799. – P. 670-693.
5. Peterson, S. W. A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice / S. W. Peterson, H. A. Levy // *Acta Crystallographica*. – 1957. – V. 10, 1. – P. 70-76.
6. Bernal, J. D. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions / J. D. Bernal, R. H. Fowler // *The Journal of Chemical Physics*. – 1933. – V. 1, 8. – P. 515-548.
7. Camp, P. R. *Physics of Ice*. / P. R. Camp, W. Kiscenick, D. A. Arnold // *Plenum Press New York* – 1969 – P. 450-470.
8. Granicher, H. *Review on problems of the physics of ice* / H. Granicher – *Plenum Press New York* – 1969. – 386 p.
9. Jaccard, C. *Theoretical and experimental studies of the electrical properties of ice* / C. Jaccard // *Helv. Phys. Acta*. – 1959. – V. 32. – P. 89.
10. Fröhlich, H. *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. / H. Fröhlich – *Clarendon Press* – 1958. – 251 p.
11. Debye, P. *Polar molecules* / P. Debye // *Journal of the Society of Chemical Industry* – 1929, V. 48, P. 1036–1037.
12. Debye, P. *Polar Molecules* / P. Debye // *Dover, New York*.-1954.
13. Sciortino, F. *Effect of defects on molecular mobility in liquid water* / F. Sciortino, A. Geiger, H. Stanley // *Nature*. – 1991. – V. 354, 6350. – P. 218.
14. Agmon, N. *The grotthuss mechanism* / N. Agmon // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – V. 244, 5-6. – P. 456-462.
15. Cole, K. S. *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics* / K. S. Cole, R. H. Cole // *The Journal of chemical physics*. – 1941. – V. 9, 4. – P. 341-351.

16. Johari, G. P. Dielectric Properties of Polycrystalline D2O Ice Ih (hexagonal) / G. P. Johari, S. J. Jones //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1976. – V. 349, 1659. – P. 467-495.
17. Kawada, S. Dielectric anisotropy in ice Ih / S. Kawada //Journal of the Physical Society of Japan. – 1978. – V. 44, 6. – P. 1881-1886.
18. Kawada, S. Dielectric properties of heavy ice Ih (D2O Ice) / S. Kawada //Journal of the Physical Society of Japan. – 1979. – V. 47, 6. – P. 1850-1856.
19. Dielectric Relaxation Time of Ice-Ih with Different Preparation / K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara //The Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – V. 120, 16. – P. 3950-3953.
20. The low-temperature dynamic crossover in the dielectric relaxation of ice I h/ I. Popov, I. Lunev, A. Khamzin et al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19, 42. – P. 28610-28620.
21. Auty, R. P. Dielectric properties of ice and solid D2O / R. P. Auty, R. H. Cole //The Journal of Chemical Physics. – 1952. – V. 20, 8. – P. 1309-1314.
22. Johari, G. P. The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis / G. P. Johari, S. J. Jones //Journal of Glaciology. – 1978. – V. 21, 85. – P. 259-276.
23. Johari, G. P. The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K / G. P. Johari, E. Whalley //The Journal of Chemical Physics. – 1981. – V. 75, 3. – P. 1333-1340.
24. Gough, S. R. Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperatures / S. R. Gough, D. W. Davidson //The Journal of Chemical Physics. – 1970. – V. 52, 10. – P. 5442-5449.
25. Murthy, S. S. N. Slow relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by dopants / S. S. N. Murthy //Phase Transitions. – 2002. – V. 75, 4-5. – P. 487-506.
26. Wörz, O. Dielectric properties of ice I / O. Wörz, R. H. Cole //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – V. 51, 4. – P. 1546-1551.
27. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin) / N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama et al. //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V. 113, 43. – P. 14448-14456.
28. Khamzin, A. A. Log-periodic corrections to the Cole–Cole expression in dielectric relaxation / A. Khamzin, R. Nigmatullin, I. Popov //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2013. – V. 392, 1. – P. 136-148.
29. Khamzin, A. A. Microscopic model of a non-Debye dielectric relaxation: The Cole-Cole law and its generalization / A. Khamzin, R. Nigmatullin, I. Popov //Theoretical and Mathematical Physics. – 2012. – V. 173, 2. – P. 1604-1619.

30. Dielectric Relaxation of Ice in Gelatin–Water Mixtures / T. Yasuda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara //The Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – V. 121, 13. – P. 2896-2901.
31. The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice I_h / I. Popov, A. Puzenko, A. Khamzin, Y. Feldman //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17, 2. – P. 1489-1497.
32. Hobbs, P. V. Ice physics. /P. V. Hobbs – Oxford university press, 2010. – 836 p.
33. Petrenko, V. F. Physics of ice. / V. F. Petrenko, R. W. Whitworth – OUP Oxford, 1999. – 376 p.
34. Sciortino, F. Effect of defects on molecular mobility in liquid water / F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley //Nature. – 1991. – V. 354, 6350. – P. 218-221.
35. Sciortino, F. Network defects and molecular mobility in liquid water / F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley //The Journal of chemical physics. – 1992. – V. 96, 5. – P. 3857-3865.
36. Agmon, N. The grotthuss mechanism / N. Agmon //Chemical Physics Letters. – 1995. – V. 244, 5-6. – P. 456-462.
37. Khamzin, A. A. Langevin approach to the theory of dielectric relaxation of ice I_h / A. A. Khamzin, A. I. Nasybullin //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2018. – V. 508. – P. 471-480.
38. Le Méhauté, A. Fractal Geometries Theory and Applications. / A. Le Méhauté – CRC Press, 1991. – 185 p.
39. Владимиров, В. С. Уравнения математической физики./ В. С. Владимиров – М.: Наука, 1981. – С. 512 .
40. The Two-Parametric Mittag-Leffler Function / R. Gorenflo, A. A. Kilbas, F. Mainardi, S. V. Rogosin //Mittag-Leffler Functions, Related Topics and Applications. – Springer Berlin Heidelberg, 2014. – P. 55-96.
41. Зелёный, Л. М. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики / Л. М. Зелёный, А. В. Милованов //Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, 8. – С. 809-852.
42. Luchko, Y. Operational method in fractional calculus / Y. Luchko //Fract. Calc. Appl. Anal. – 1999. – V. 2, 4. – P. 463-488.
43. Schmidlin, F. W. Theory of multiple trapping / F. W. Schmidlin //Solid State Communications. – 1977. – V. 22, 7. – P. 451-453.
44. Noolandi, J. Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a– S e / J. Noolandi //Physical Review B. – 1977. – V. 16, 10. – P. 4466.

45. Monroe, D. Generalizations of multiple trapping / D. Monroe, M. A. Kastner //Philosophical Magazine B. – 1983. – V. 47, 6. – P. 605-620.
46. Bisquert, J. Beyond the quasistatic approximation: Impedance and capacitance of an exponential distribution of traps / J. Bisquert //Physical Review B. – 2008. – V. 77, 23. – P. 235203.