

Karina Weron, Krystian Leonard Chrzan
Politechnika Wroclawska, Wroclaw

UNIWERSALNE PRAWO RELAKSACJI DIELEKTRYCZNEJ. ANOMALNA DYNAMIKA UKŁADÓW ZŁOŻONYCH

UNIVERSAL DIELECTRIC RELAXATION LAW. ANOMALOUS DYNAMICS OF COMPLEX SYSTEMS

Streszczenie: Praca zapoznaje czytelnika z aktualną wiedzą na temat zjawiska anomalnej (niedebye'owskiej) relaksacji dielektrycznej. Wstępna jej część poświęcona jest krótkiej biografii Andrzeja Jonschera, odkrywcy uniwersalnego prawa relaksacji dielektrycznej. Prawo to, wynikające z analizy częstotliwościowych charakterystyk podatności elektrycznej dziesiątek dielektryków, zburzyło powszechnie akceptowany, debye'owski pogląd na procesy relaksacyjne w tych materiałach. To nowatorskie sformułowanie prawa relaksacji dielektrycznej spowodowało, że na długie lata Jonscher, jak sam napisał w swojej monografii z 1983 r., stał się „enfant terrible of the dielectric establishment who found it difficult to accept his unorthodox ideas”. Mimo kontrowersji, prawo Jonschera stało się impulsem do poszukiwania niestandardowych metod matematycznych (o czym w dalszej części pracy) pozwalających na modelowanie i zrozumienie dynamiki złożonych układów nie tylko fizycznych ale również chemicznych czy nawet biologicznych.

Abstract: The paper acquaints a readership with the present knowledge on the anomalous (non-Debye) dielectric relaxation phenomenon. It begins with a short biographic note of Andrew Jonscher, a founder of the universal relaxation law. His law, deduced from frequency characteristics of the dielectric susceptibility of dozens various materials, overthrew the commonly accepted Debye's relaxation model. This innovatory formulation of dielectric relaxation law caused that Jonscher became „enfant terrible of the dielectric establishment who found it difficult to accept his unorthodox ideas”. Although controversy, the Jonscher's idea influenced non-standard mathematic tools by means of which modelling and understanding of the anomalous dynamics of complex physical, chemical or even biological systems is possible.

Słowa kluczowe: uniwersalne prawo relaksacji dielektrycznej, prawdopodobieństwo przeżycia

Keywords: universal dielectric relaxation law, survival probability

1. Wstęp

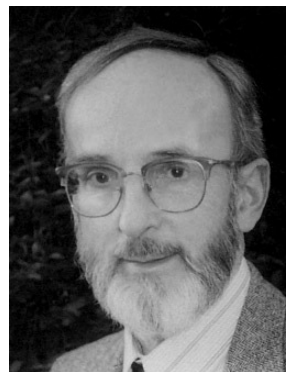
Andrzej Karol Jonscher urodził się w Warszawie w rodzinie zasłużonej dla Polski. Był bratankiem znanego pediatry prof. Karola Jonschera, współtwórcy szpitala w Łodzi do dziś noszącego jego imię. W czasie wojny A. Jonscher znalazł się we Włoszech, gdzie w 1944 r. ukończył podchorążówkę II Korpusu Armii Polskiej. Po wojnie wyjechał do Wielkiej Brytanii, gdzie osiadł na stałe. W roku 1949 ukończył z wyróżnieniem Queen Mary College, University of London, zaś w 1952 uzyskał stopień doktora pod kierunkiem prof. Harry'ego Troppera, kierownika bardzo znanego Dielectrics Laboratory w tymże uniwersytecie. W 1951 r. został zatrudniony w Hirst Research Laboratory (General Electric Company, Wembley), jednym z przodujących centrów badawczych pracującym na potrzeby przemysłu elektronicznego. Podsumowaniem tego okresu pracy była wydana w 1960 r. monografia zatytułowana *Principles of Semiconductor Opera-*

tion, przetłumaczona na wiele języków, w tym również na polski.

W 1962 r. A. Jonscher objął stanowisko wykładowcy w Chelsea College (University of London) a trzy lata później został powołany na stanowisko profesora elektroniki ciała stałego. W tym okresie, obok zainteresowań amorficznymi półprzewodnikami narodziło się również jego zainteresowanie dielektrycznymi właściwościami ciała stałego. Wyniki wielu lat badań nad dielektrykami zwróciły jego uwagę na pewne powtarzalne charakterystyki podatności elektrycznej większości ciał stałych. Odkryte, i sformułowane przez niego pod koniec lat 70. ubiegłego wieku, *uniwersalne prawo relaksacji dielektrycznej* przeciwstawiało debye'owskiej funkcji w szerokim zakresie częstotliwości asymptotyczne (nisko- i wysoko-częstotliwościowe) prawa potęgowe z ułamkowymi wykładnikami. Szerokiemu gronu Czytelników prawo to, z eksperymentalnym uzasadnieniem,

przedstawione zostało w monografii *Dielectric Relaxation in Solids* wydanej w 1983 r. Ta początkowo kontrowersyjna idea z czasem jednak doprowadziła do rozwoju badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych w różnych dziedzinach fizyki ciała stałego, przede wszystkim w badaniach dielektryków, półprzewodników jonowych, luminescencji ciał stałych, a także kinetyki reakcji chemicznych. Teoretyczne poszukiwania fizycznych źródeł praw potęgowych znalezionych przez Jonschera w podatności elektrycznej różnych materiałów, zaowocowały wprowadzeniem do klasycznej fizyki statystycznej nowych narzędzi matematycznych jak np. pochodna ułamkowa, rozkłady długoogonowe czy błądzenie losowe z czasem ciągłym, oraz zaakceptowaniem nowych pojęć takich jak układy złożone, dyfuzja anomalna, kinetyka fraktalna czy dynamika samopodobna. W drugiej połowie lat 80. A. Jonscher przeszedł na emeryturę, lecz kontynuował badania naukowe w Royal Holloway and New Bedford College, University of London. W 1996 r. ukazała się jego trzecia i ostatnia książka zatytułowana *Universal Relaxation Law*. Jonscher jest autorem bądź współautorem ponad 160 publikacji poświęconych różnym aspektom fizyki półprzewodników i dielektryków. Jego oryginalne koncepcje często stanowiły przedmiot gorących polemik i nie wszystkie były jednoznacznie przyjęte, lecz niewielu uczonych może wymienić w swoim dorobku 4 publikacje w *Nature*, periodyku publikującym tylko prace o wyjątkowym znaczeniu i stopniu nowości.

A. Jonscher chętnie i dużo współpracował z badaczami z Polski. Dotyczy to grup badawczych z Politechniki Wrocławskiej, Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, Politechniki Łódzkiej i Politechniki Rzeszowskiej. Po ostatecznym przejściu na emeryturę przekazał nieodpłatnie swoją aparaturę międzywydziałowemu Laboratorium Fizyki Dielektryków na Politechnice Łódzkiej. W latach 90. aktywnie uczestniczył w organizowaniu w Polsce serii konferencji międzynarodowych pod nazwą *Dielectric and Related Phenomena*, które dzięki jego autorytetowi szybko zyskały światową renomę. W roku 1998, w uznaniu jego zasług dla rozwoju nauki i kontaktów naukowych z naukowcami z Polski, a szczególnie z Łodzi, Politechnika Łódzka nadała mu godność doktora honoris causa.



Rys. 1. Andrzej Karol Jonscher (1921-2005)

Andrzej Jonscher zmarł w Londynie. Był uczonym, którego nadrzędnym celem było zawsze poszukiwanie prawdy naukowej nawet wbrew powszechnej opinii dużej części środowiska naukowego.

2. Funkcje: relaksacji i odpowiedzi dielektrycznej. Równanie relaksacji

Proces relaksacji dielektrycznej [1, 2] zdefiniowany jest jako dążenie do stanu równowagi układu dipolowego wytrąconego uprzednio z tego stanu przez zewnętrzny impuls elektryczny. Ewolucji czasowej wymuszonego, nierównowagowego stanu układu towarzyszy monotoniczny zanik w czasie ładunku elektrycznego zgromadzonego na powierzchni dielektryka. Odpowiedź układu dipolowego na zmiany wywołane zewnętrznym impulsem elektrycznym opisana jest *funkcją relaksacji* $\Phi(t)$ spełniającą warunki: $\Phi(0) = 1$ i $\Phi(\infty) = 0$, oraz *równanie relaksacji* w fizyce statystycznej znane jako dwustanowe równania Mistrza:

$$d\Phi(t)/dt = -r(t) \cdot \Phi(t). \quad (1)$$

Konsekwencją równoważności równania relaksacji i równania Mistrza jest nadanie sensu probabilistycznego wielkościom w min występującym. I tak, $r(t)$ jest zależną od czasu intensywnością prawdopodobieństwa przejścia (*ang. transition rate*) układu ze stanu nierównowagowego do równowagowego. Oczywiście jest, że zależność czasowa w $r(t)$ determinuje postać funkcji relaksacji. W przypadku gdy $r(t) = \text{const}$ rozwiązaniem równania (1) jest zanikająca wykładniczo funkcja, będąca również rezultatem modelu relaksacji Debye'a [2]. Z kolei funkcji relaksacji $\Phi(t)$ można przypisać sens *prawdopodobieństwa przeżycia* $\text{Pr}(\theta \geq t)$ wymuszonego stanu układu do chwili t po wyłączeniu zewnętrznego pola w chwili $t = 0$, gdzie

θ oznacza losowy czas życia tego stanu. Ponieważ makroskopowy układ składa się z bardzo wielu elementów składowych ($i = 1, 2, \dots, N; N \rightarrow \infty$), z których każdy ma swój własny czas życia θ_i , w stanie wymuszonym przez zewnętrzne pole elektryczne, naturalnym jest stwierdzenie, że układ jako całość żyje w początkowym stanie dotąd dopóki w tym stanie żyją wszystkie jego elementy składowe (dipole, grupy dipoli), inaczej [1], dopóki „najszybszy” element nie zrelaksuje przed upływem czasu t : $\theta \geq t = \min(\theta_1, \theta_2, \dots) \geq t$.

Z eksperymentalnego punktu widzenia informacja o procesie relaksacji dielektrycznej jest łatwiejsza do uzyskania za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Ta metoda analizy zjawiska relaksacji wyznacza częstotliwościowe charakterystyki podatności (przenikalności) elektrycznej badanego materiału. Wyniki pomiaru obu domen, czasowej i częstotliwościowej, łączy ze sobą zespolona funkcja kształtu $\Phi^*(\omega)$

$$\Phi^*(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) f(t) dt \quad (2)$$

gdzie

$$f(t) = -d\Phi(t)/dt \quad (3)$$

jest funkcją odpowiedzi dielektrycznej, spełniającą warunek $\int f(t) dt = 1$. Z probabilistycznego punktu widzenia funkcja $f(t)$ jest gęstością prawdopodobieństwa rozkładu $F(t) = 1 - \Phi(t) = Pr(\theta < t)$ czasu życia stanu nierównowagowego układu. Zgodnie z relacją

$$\chi(\omega) = \Phi^*(\omega)[\chi(0) - \chi(\infty)] + \chi(\infty) \quad (4)$$

$\Phi^*(\omega)$ wyznacza kształt zespolonej podatności elektrycznej $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$.

3. Prawo relaksacji dielektrycznej

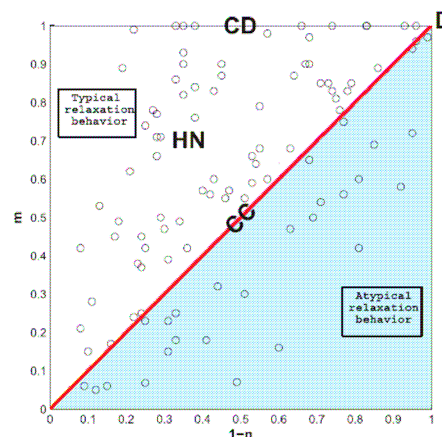
W swoich dwóch monografiach [2,3], na podstawie analizy dużego zbioru danych eksperymentalnych, Jonscher pokazał, że wspólną cechą materiałów dielektrycznych są następujące asymptotyczne charakterystyki ich podatności elektrycznej

$$\chi(\omega) \sim (i\omega/\omega_p)^{n-1} \text{ dla zakresu } \omega \gg \omega_p \quad (5)$$

$$\Delta\chi(\omega) \sim (i\omega/\omega_p)^m \text{ dla zakresu } \omega \ll \omega_p, \quad (6)$$

gdzie ω_p oznacza częstotliwość pików strat dielektrycznych a $\Delta\chi(\omega) = \chi(0) - \chi(\omega)$. Wartości wykładników potęgowych m i $1 - n$ (Rys. 2)

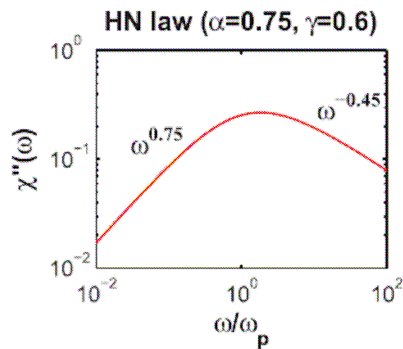
wszystkich analizowanych w pracach [2-4] danych mieszczą się w przedziale (0,1].



Rys. 2. Wartości wykładników potęgowych dla materiałów dielektrycznych wykazujących odstępstwa od prawa Debye'a (D) (wg danych w [2]). Skróty oznaczają prawa: CC - Cole'a–Cole'a, CD - Cole'a–Davidsona i HN — Havriliaka–Negamiego

Historia badań zjawiska relaksacji sięga połowy XIX wieku [1,2]. Już wówczas Kohlrauschowie (ojciec i syn) obserwowali dielektryczne i mechaniczne procesy relaksacyjne, w których dążenie do stanu równowagi znacznie odbiegało od wykładniczych zaników w czasie. Debye w 1913 roku, korzystając z prac Einsteina, przedstawił pierwsze teoretyczne podejście do zagadnienia relaksacji dielektrycznej. Rozważając rotacyjny ruch Browna cząstki polarnej w zewnętrznym polu elektrycznym wyprowadził funkcję relaksacji w postaci wykładniczego zaniku w czasie. Dopiero rozwój technologiczny, pozwalający na gromadzenie dużych ilości danych, przyniósł w połowie XX wieku szersze zainteresowanie problemem niewykładniczych charakterystyk relaksacyjnych. Pojawiły się wtedy empiryczne funkcje uogólniające wynik Debye'a. Najczęściej stosowane do opisu danych eksperymentalnych to empiryczne funkcje Cole'a - Cole'a i Cole'a - Davidsona oraz funkcja Havriliaka - Negamiego, łącząca obie wcześniejsze:

$$\Phi_{HN}^*(\omega) = 1/[1 + (i\omega/\omega_p)^\alpha]^\gamma, \quad 0 < \alpha, \gamma \leq 1. \quad (7)$$



Rys. 3. Urojona część podatności elektrycznej wyznaczona z funkcji Havriliaka-Negamiiego

Dla wykładników α , γ przyjmujących wartości $0 < \alpha < 1$ i $\gamma = 1$ funkcja Havriliaka – Negamiiego (HN) sprowadza się do postaci funkcji Cole’a - Cole’a (CC), natomiast dla wartości $\alpha = 1$ i $0 < \gamma < 1$ do postaci funkcji Cole’a – Davidsona (CD). W przypadku gdy $\alpha = \gamma = 1$ funkcja kształtu $\Phi_{HN}(\omega)$ przyjmuje postać debye’owską (D). Obok powyższych funkcji, często stosowaną w czasowej domenie pomiaru jest funkcja relaksacji Kohlrauscha – Williamsa - Wattsa (KWW), znana również pod nazwą „funkcji subwykładniczej” (ang. *stretched exponential*):

$$\Phi_{KWW}(t) = \exp[-(t/\tau_p)^\alpha] \quad 0 < \alpha < 1 \quad (8)$$

gdzie $\tau_p = 1/\omega_p$ jest stałą charakterystyczną dla danego materiału. Dla wartości $\alpha = 1$ funkcja relaksacji $\Phi_{KWW}(t)$ sprowadza się do klasycznej, debye’owskiej postaci zaniku wykładniczego. Analizując własności asymptotyczne funkcji HN otrzymujemy związek między jej wykładnikami potęgowymi a wykładnikami praw potęgowych (5) i (6): $m = \alpha$ i $1 - n = \alpha\gamma$ (Rys. 3). Ze względu na wartości przyjmowane przez wykładniki α i γ we wz. (7), między m i n zachodzi następujący związek $m \geq 1 - n$. Konsekwencją ostatniej relacji jest to, że za pomocą funkcji HN można opisywać tylko tzw. typowe dane relaksacyjne, tzn. podatność elektryczną materiałów, których wykładniki potęgowe przyjmują wartości powyżej przekątnej kwadratu $0 \leq m$, $1 - n \leq 1$ (Rys. 2). Przez wiele lat otwartym pozostawało pytanie [4] jaką funkcją należy opisywać nietypowe dane relaksacyjne z przedziału $m < 1 - n$. Jak wynika z modeli teoretycznych [1] nie można wyprowadzić funkcji HN z wykładnikami potęgowymi przekraczającymi 1. W tym miejscu warto również zwrócić uwagę na fakt, że funkcja kształtu odpowiada-

jąca funkcji KWW, pozornie podobna do funkcji CD ponieważ i w tym przypadku $m = 1$ i $1 - n = \alpha$, posiada jednak inne źródła tych charakterystyk.

Chociaż obserwacja przebiegu procesu relaksacji, ze względu na możliwości szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, jest bardziej efektywna w częstotliwościowej domenie pomiaru to jednak jej teoretyczne modelowanie jest bardziej naturalne w domenie czasowej. W tym celu, korzystając ze związku (2), wzory (5) i (6) przekształcamy do postaci

$$f(t) \sim (t/\tau_p)^{-n} \quad \text{dla zakresu } t \ll \tau_p, \quad (9)$$

$$f(t) \sim V(t) \quad \text{dla zakresu } t \gg \tau_p, \quad (10)$$

gdzie długoczasowa funkcja $V(t)$ przyjmuje różne postaci dla różnych przypadków niedebye’wskiej relaksacji, a mianowicie:

$$\begin{aligned} V(t) &= (t/\tau_p)^{-m-1} && \text{dla HN i CC,} \\ V(t) &= \exp[-(t/\tau_p)^\alpha] && \text{dla KWW,} \\ V(t) &= \exp[-(t/\tau_p)] && \text{dla CD.} \end{aligned}$$

Co ciekawe, „anomalne” krótkoczasowe zachowanie materiałów dielektrycznych (9) zostało zaobserwowane już w 1907 r. przez von Schweidlera [5].

4. Modelowanie matematyczne

4.1. Funkcja KWW

Pierwsze próby teoretycznego opisu i zrozumienia „anomalii dielektrycznej” [5] zakładały, że do efektywnego zachowania dielektryka addytywny wkład dają różne jego części (dipole, grupy dipoli) relaksujące wykładniczo z różnymi wagami statystycznymi. Konsekwencją tego bardzo intuicyjnego założenia jest zapisanie funkcji relaksacji w postaci ważonej średniej zaniku wykładniczego

$$\Phi(t) = \sum_{i=1}^N p_i \exp[-(t/\tau_i)],$$

gdzie wagi statystyczne spełniają warunek $\sum p_i = 1$. Kilka lat później Wagner [5] uogólnił powyższe podejście, oparte na dyskretnym rozkładzie czasów relaksacji τ_i , zakładając ich ciągły rozkład $w(\tau)$ na półprostej $[0, \infty)$. W tym przypadku funkcja relaksacji przyjmuje postać

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) w(\tau) d\tau$$

gdzie $w(\tau)$ spełnia warunek unormowania gęstości rozkładu czasów relaksacji $\int w(\tau) d\tau = 1$. Z probabilistycznego punktu widzenia prawe strony obu powyższych wyrażeń mają sens wartości oczekiwanej funkcji $\exp(-t/T)$, gdzie T oznacza efektywny, losowy czas relaksacji układu jako całości i przyjmuje wartości τ z przedziału $[0, \infty)$. Stąd funkcja relaksacji może być zapisana jako

$$\Phi(t) = \langle \exp(-t/T) \rangle, \tag{11}$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza wartość oczekiwaną. Wprowadzając pomocniczą zmienną losową $\beta = 1/T$, oznaczającą efektywną szybkość relaksacji (*ang. relaxation rate*) i przyjmującą wartości b z półprostej $[0, \infty)$, otrzymujemy

$$\Phi(t) = \langle \exp(-t/T) \rangle = \langle \exp(-\beta \cdot t) \rangle. \tag{12}$$

Ponieważ szybkość relaksacji jest wielkością addytywną, dlatego może być wyrażona jako suma

$$\beta = \lim_{N \rightarrow \infty} \beta_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum \beta_i / A_N \tag{13}$$

losowych szybkości relaksacji β_i ($i = 1, 2, \dots, N$; $N \rightarrow \infty$) poszczególnych elementów układu (dipoli, grup dipoli), gdzie A_N jest ciągiem normującym (niezbędnym dla zachowania sensu probabilistycznego powyższej sumy). Korzystając z tej uwagi, funkcję relaksacji zdefiniowaną jako wartość oczekiwaną losowej funkcji $\exp(-\beta t)$ możemy zapisać w postaci całkowitej

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} \exp(-b \cdot t) g(b) db, \tag{14}$$

gdzie $g(b)$ jest gęstością prawdopodobieństwa rozkładu efektywnej zmiennej losowej β . Aby znaleźć rozkład $g(b)db$ i wyznaczyć jawną postać funkcji $\Phi(t)$ ze wzoru (14), należy skorzystać z interpretacji probabilistycznej wyrażenia (13) definiującego efektywną szybkość relaksacji układu. W dużym skrócie, wzór (13) jest tzw. równością według rozkładu, co znaczy, że rozkład zmiennej losowej β jest równy granicznemu rozkładowi unormowanej sumy zmiennych losowych β_i . Zatem do wyznaczenia rozkładu efektywnej szybkości relaksacji β nie-

zbędne jest zastosowanie twierdzeń granicznych rachunku prawdopodobieństwa dających jednoznaczną odpowiedź na pytanie jaki jest rozkład tej zmiennej. Z twierdzeń tych wynika, że suma niezależnych i o jednakowym rozkładzie zmiennych losowych, przyjmujących tylko wartości nieujemne, graniczna zmienna losowa (13) ma tzw. całkowicie jednostronny (asymetryczny) rozkład stabilny z indeksem stabilności $0 < \alpha < 1$, tzn. $g(b) = g_{\alpha}(b)$ i wzór (14) może zostać odczytany jako transformata Laplace'a funkcji gęstości $g_{\alpha}(b)$. Bezpośrednim wynikiem tego wniosku jest to, że funkcja relaksacji przyjmuje postać subwykładniczą zdefiniowaną we wz. (8). Szczegóły tego rozumowania zawarte są w pracy [1].

Jak wynika z powyższego szkicu, wyprowadzenie funkcji KWW nie wymaga odwoływania się do żadnych szczegółów relaksującego układu i dlatego wynik ten można uznać za „uniwersalny”. Ta postać funkcji relaksacji wynika tylko z własności addytywności nieujemnych indywidualnych szybkości relaksacji składowych elementów układu i wkładu ich nieskończonej (z matematycznego punktu widzenia) liczby do jego odpowiedzi relaksacyjnej. W praktyce wynik KWW osiągalny jest przy zsumowaniu $N \approx 10^5 - 10^6$ nieujemnych, niezależnych i o jednakowym rozkładzie długoogonowym indywidualnych szybkości relaksacji. Założenia te, niezbędne do wyprowadzenia funkcji KWW, wystarczają jedynie do uzasadnienia krótkoczasowego prawa potęgowego $(t/\tau_p)^{\alpha-1} = (t/\tau_p)^{-n}$ w odpowiadającej jej funkcji odpowiedzi, bowiem

$$f_{KWW}(t) = -d\Phi_{KWW}(t)/dt =$$

$$(\alpha/\tau_p) (t/\tau_p)^{\alpha-1} \exp[-(t/\tau_p)^{\alpha}]$$

dla długich czasów powyższa funkcja zanika subwykładniczo. Dlatego naturalne w tym miejscu są pytania: (i) jakie dodatkowe założenie pozwoli nam wyprowadzić funkcję HN, charakteryzującą się zarówno krótko- jak i długoczasowym prawem potęgowym, oraz (ii) czy w ramach tego samego modelu można wyprowadzić funkcję pozwalającą opisać również nietypowe dane eksperymentalne (Rys.2). Odpowiedź na te pytania pozwala nam znaleźć model oparty na idei „losowej liczby aktywnych kanałów relaksacyjnych” [1].

4.2. Funkcja HN

Punktem wyjścia do wprowadzenia do rozważań losowej liczby „aktywnych kanałów relaksacyjnych” (tzn. ulosowienia liczby składników sumy (13)) jest idea efektu ekranowania (*ang. screening effect*), zaproponowana przez Jonschera [2]. Idea ta pozwala wprowadzić trójstopniowy model relaksacji układu podzielonego na klastry o losowych rozmiarach. W tym przypadku efektywna (makroskopowa) szybkość relaksacji (13) jest wynikiem zsumowania losowej liczby szybkości relaksacji grup dipoli (klastrów), a z kolei klastrów szybkości relaksacji są wynikiem zsumowania indywidualnych szybkości relaksacji losowej liczby dipoli wchodzących w skład poszczególnych klastrów. Na wszystkich poziomach tego modelu (makroskopowym, mezoskopowym i mikroskopowym) szybkości relaksacji są również zmiennymi losowymi. Ta, wydawałoby się „karkołomna” i nierozwiązywalna konstrukcja schematu relaksacyjnego, daje się jednak uporządkować, i co więcej, w sposób jawny rozwiązać przy ponownym zastosowaniu twierdzeń granicznych rachunku prawdopodobieństwa [1]. Postać gęstości rozkładu $g(b)$, niezbędna do wyznaczenia postaci $\Phi(t)$ z relacji (14) a następnie $\Phi^*(\omega)$ z (2), zależna jest od własności istnienia skończonej (lub nie) wartości oczekiwanej rozkładu indywidualnych (dipolowych) szybkości relaksacji oraz od podobnej własności rozkładów liczby dipoli wchodzących w skład pojedynczych klastrów i ich liczby w całym układzie makroskopowym.

Pomijając w tej pracy rozważania i obliczenia probabilistyczne, dochodzimy do oczekiwanych wyników (szczegóły w [1]). A mianowicie, zaproponowany model klastrów nie tylko pozwala wyprowadzić funkcję HN (7) ale również pokazuje ograniczenia, z powodu których wykładniki α , γ nie mogą przyjmować wartości spoza oryginalnie zaproponowanego przedziału $(0,1]$. Ponadto, wynikiem modelu klastrów jest znalezienie funkcji kształtu dla materiałów dielektrycznych zachowujących się nietypowo tzn. dla których $m < 1 - n$. Funkcja ta, przy zachowaniu ograniczenia wykładników jak w (7), ma następującą postać:

$$\Phi^*(\omega) = 1 - 1/[1 + (i\omega/\omega_p)^{-\alpha}]^\gamma \quad (15)$$

i związana jest z funkcją HN relacją

$$\Phi^*(\omega) = 1 - (i\omega/\omega_p)^{\alpha\gamma} \Phi_{HN}^*(\omega). \quad (16)$$

5. Wnioski

Zaprezentowany w pracy model oparty został na historycznie najstarszym podejściu do zagadnienia anomalnych (niedebeye'owskich) procesów relaksacyjnych [2,5]. Wykorzystuje on ideę statystycznego rozkładu czasów relaksacji elementów składowych układu makroskopowego. Kolejnym krokiem do pełnego rozumienia tego zjawiska jest poznanie losowego mechanizmu generującego jego „anomalność”. Ponieważ każdemu procesowi nieodwracalnego przejścia układu z wymuszonego nierównowagowego stanu do stanu równowagowego towarzyszy jakiś proces transportu, dalsze kroki teoretyczne rozważają modele anomalnej dyfuzji mody wzbudzenia układu, towarzyszącej jego nierównowagowemu stanowi. Ta idea wykorzystuje takie narzędzia matematyczne jak: subordynowane procesy stochastyczne, błędzenie losowe z czasem ciągłym czy równania różniczkowe z pochodną ułamkową (patrz [1] z załączoną w niej literaturą).

6. Literatura

- [1] A. Stanislavsky, K. Weron, Stochastic tools hidden behind the empirical dielectric relaxation laws, *Rep.Prog.Phys.* **80** (2017) 036001
- [2] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids (*Chelsea Dielectrics Press, London, 1983*);
- [3] A.K. Jonscher, Universal Relaxation Law (*Chelsea Dielectrics Press, London, 1996*)
- [4] S. Havriliak Jr, S.J. Havriliak, Results from an unbiased analysis of nearly 1000 sets of relaxation data, *J.Non-Cryst.Solids* **172-4** (1994) 297-310
- [5] C.J.F.Bottcher, P.Bordewijk, Theory of Electronic Polarization (*Elsevier, Amsterdam, 1978*)

Autorzy

Prof. Karina Weron, Wydział PPT, Katedra Fizyki Teoretycznej, karina.weron@pwr.edu.pl

Dr hab. inż. Krystian Chrzan, Wydział Elektryczny, Katedra K1, krystian.chrzan@pwr.edu.pl