時間領域か周波数領域か？

時間領域か周波数領域か？

数学的には同等である

TDR：矩形波を印加する（立ち上がり数十ps,
500kHz）
→低周波成分がある
→電気化学反応などが進みやすい

ネットワーク測定：
必要な成分の正弦波のみ
→反応が進む前に電場が反転するから
反応が進まない。

∴導電率を持つ試料、電気分解しやすい試料の測定は周波数領域の方が有利

単一緩和(Debye緩和）からのずれ

液体を測定すると、Debye緩和でスペクトルを再現できないことがある

ex.グリセロール、エチレングリコールなど。
水、エタノール、メタノールは、高周波側で少しだけDebyeからずれる

$$\Phi_P^{or}(t) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

$$\phi_P^{or}(t) = \sum_k \frac{g_k}{\tau_k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

$$\boxed{\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k}}$$

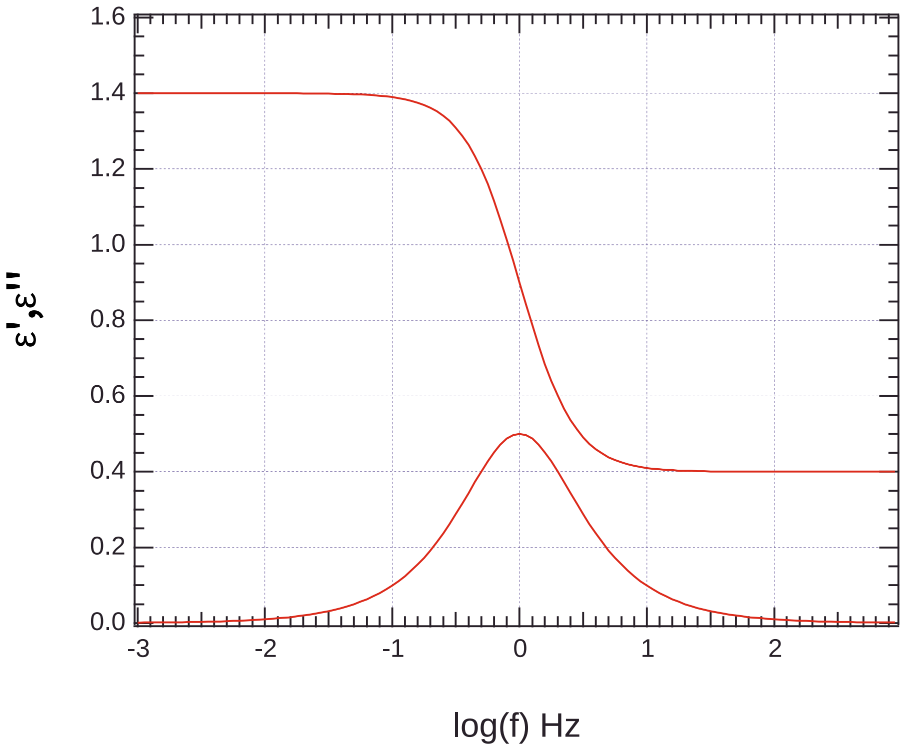
緩和時間の異なるDebye型緩和にウェイトをつけて足し合わせる

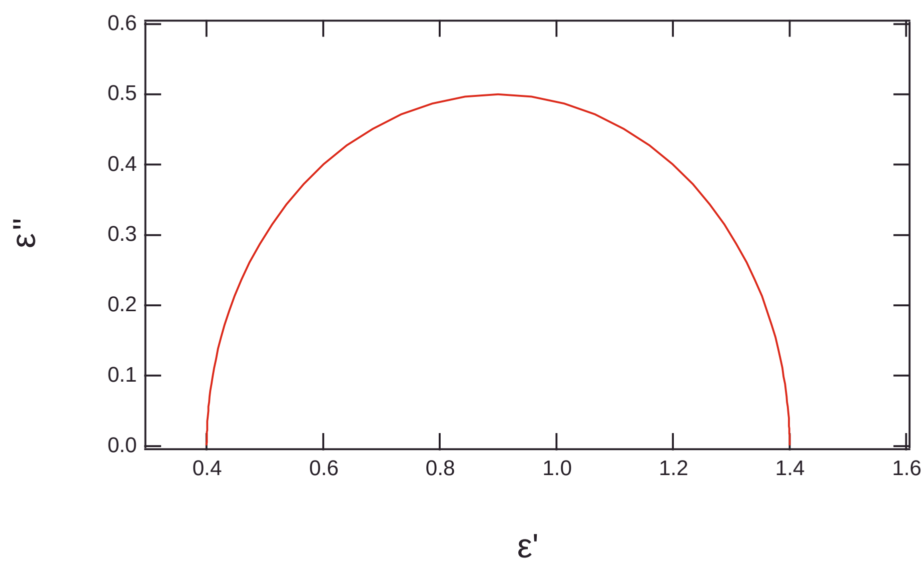
(g_k, τ_k) **個数や値を逆に決めるのは難しい**
特に、緩和時間が相互に近い値の場合が難しい
（Debye緩和が拡がった形に見える）

Debye型緩和を拡げた形になる実験式を使う

Debye型緩和

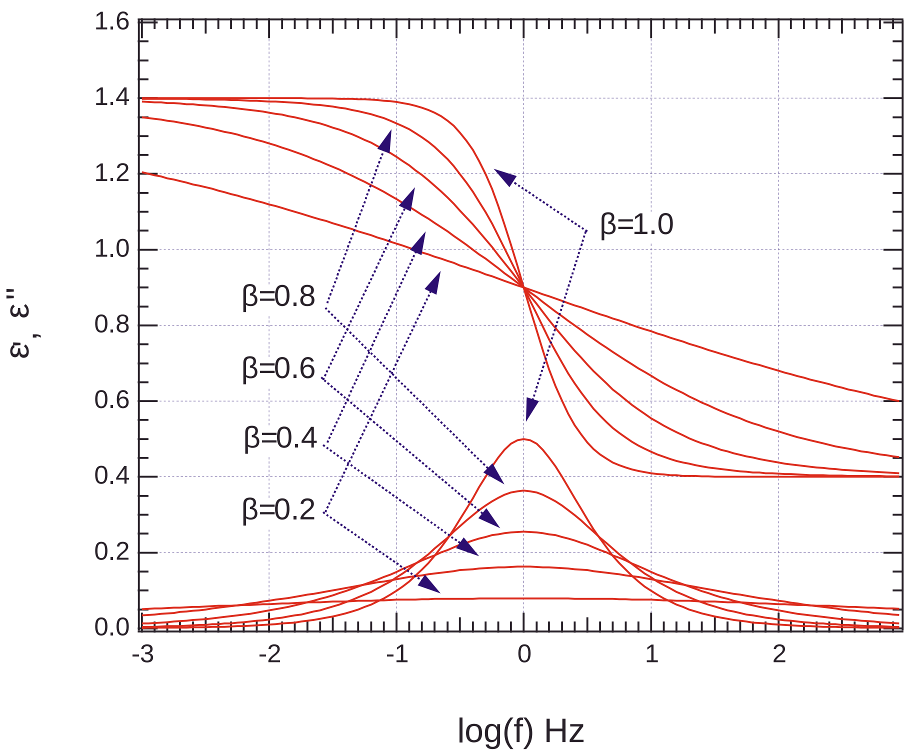
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

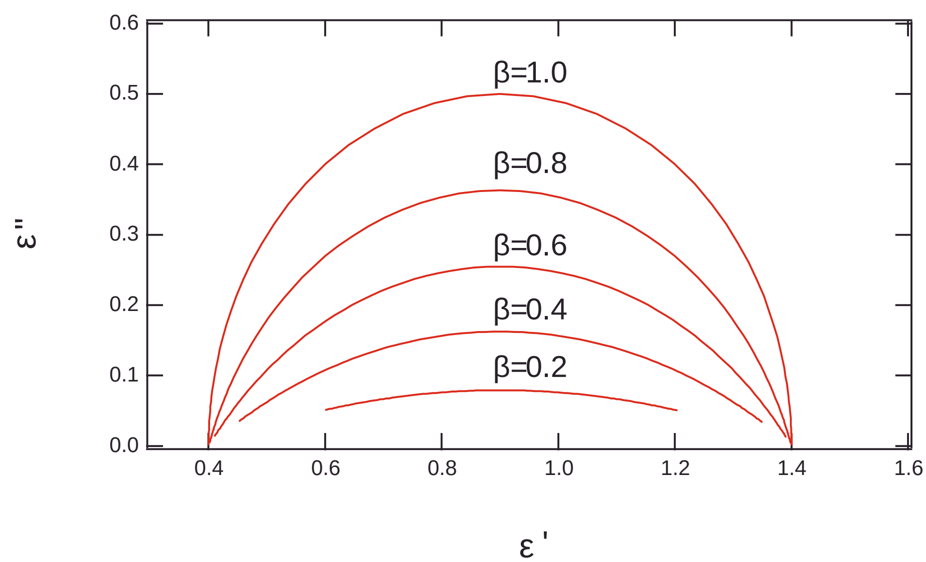




Cole-Cole型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \qquad 0 < \beta \leqq 1$$

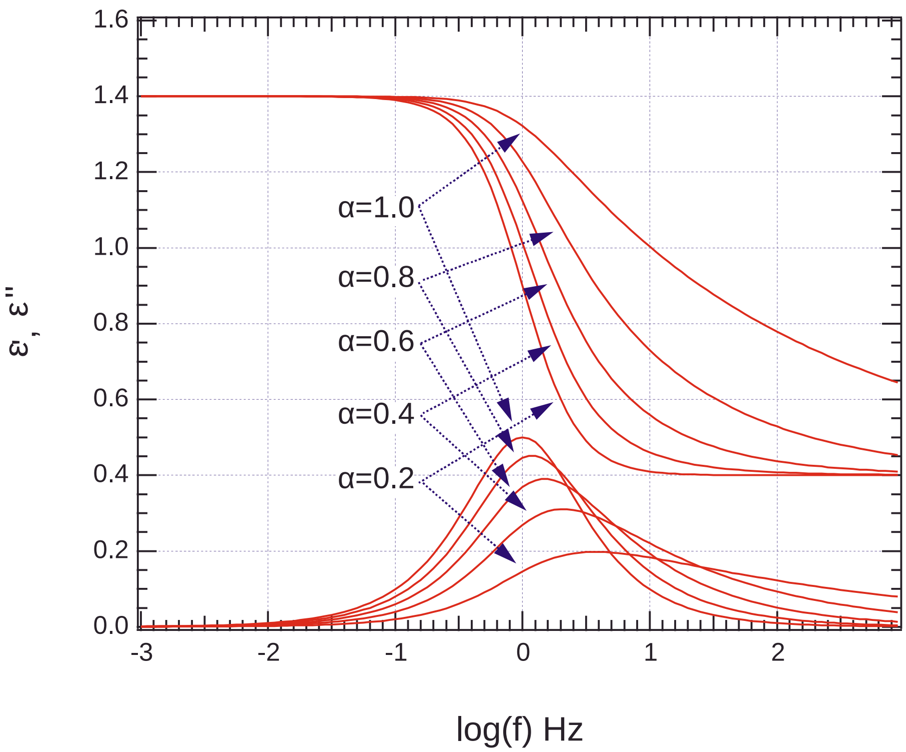


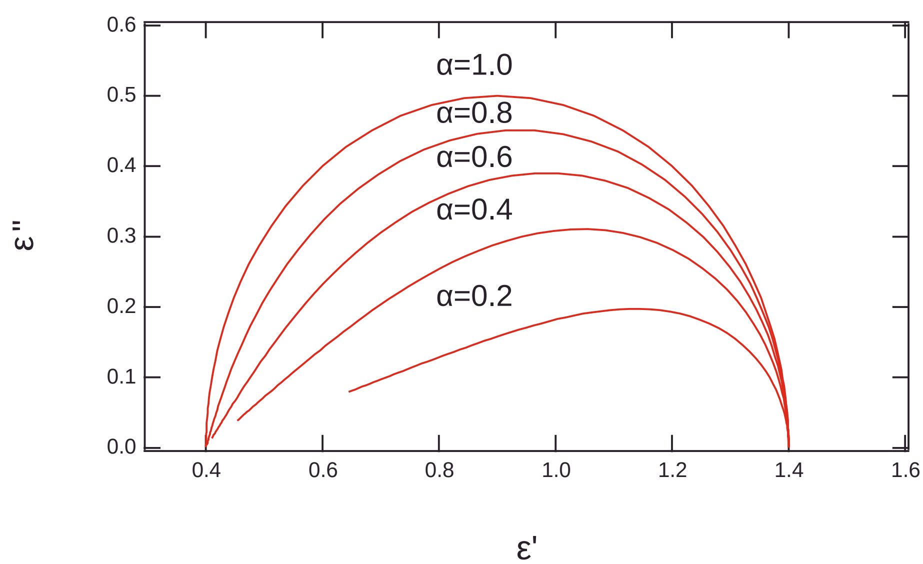


Davidson-Cole型緩和

Davidson-Cole型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\alpha} \qquad 0 < \alpha \leqq 1$$

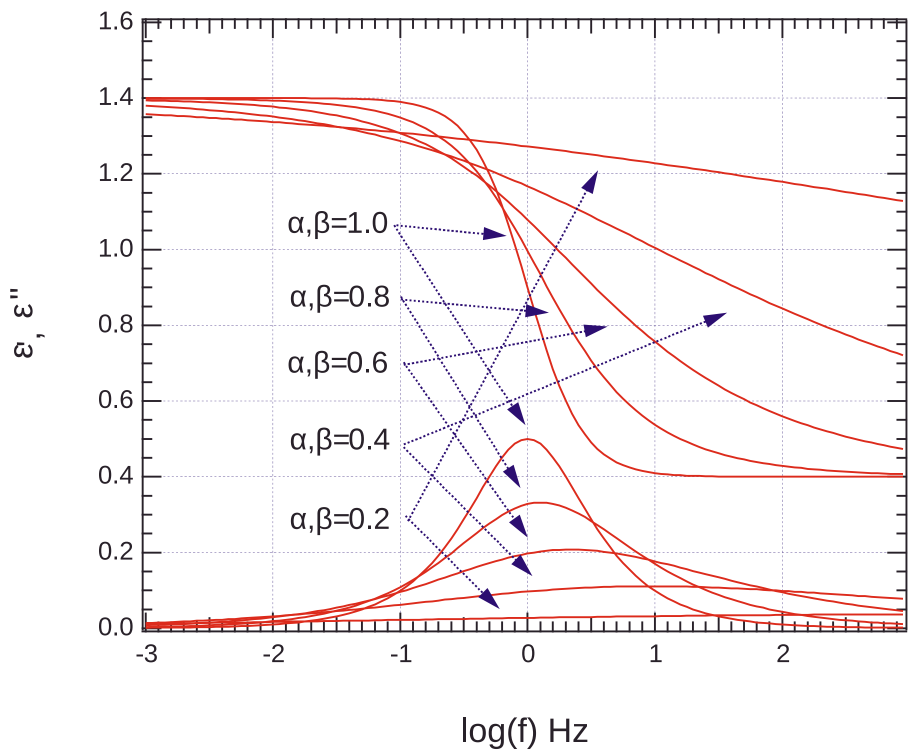


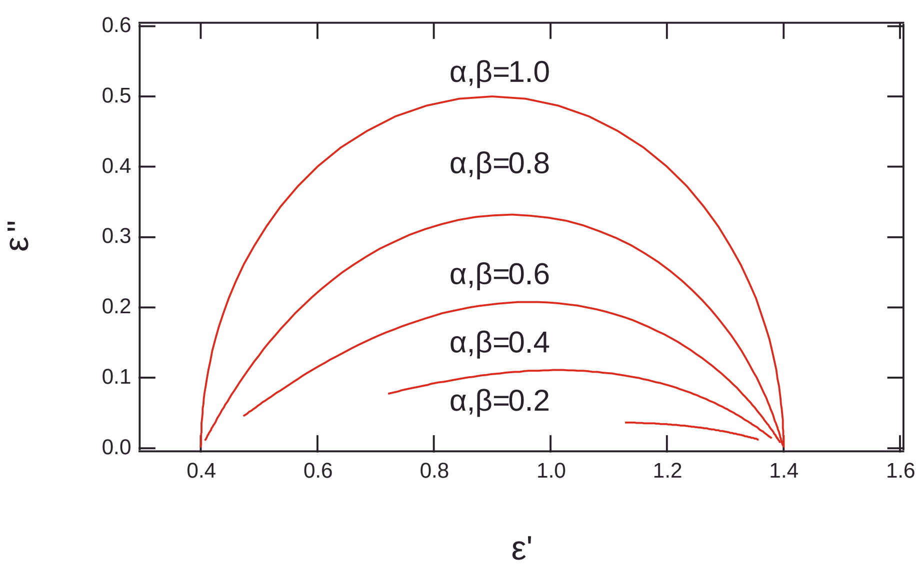


Havriliak-Negami型緩和

Havriliak-Negami型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1+(i\omega\tau)^\beta)^\alpha} \qquad \begin{array}{l} 0 < \alpha \leqq 1 \\ 0 < \beta \leqq 1 \end{array}$$





緩和時間の分布

緩和時間の分布

$$G(\ln \tau) =$$

$$\frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta(1-\alpha)} \sin \beta\theta}{\left\{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2(1-\alpha)} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{(1-\alpha)} \cos \pi(1-\alpha) + 1\right\}^{\frac{\beta}{2}}}$$

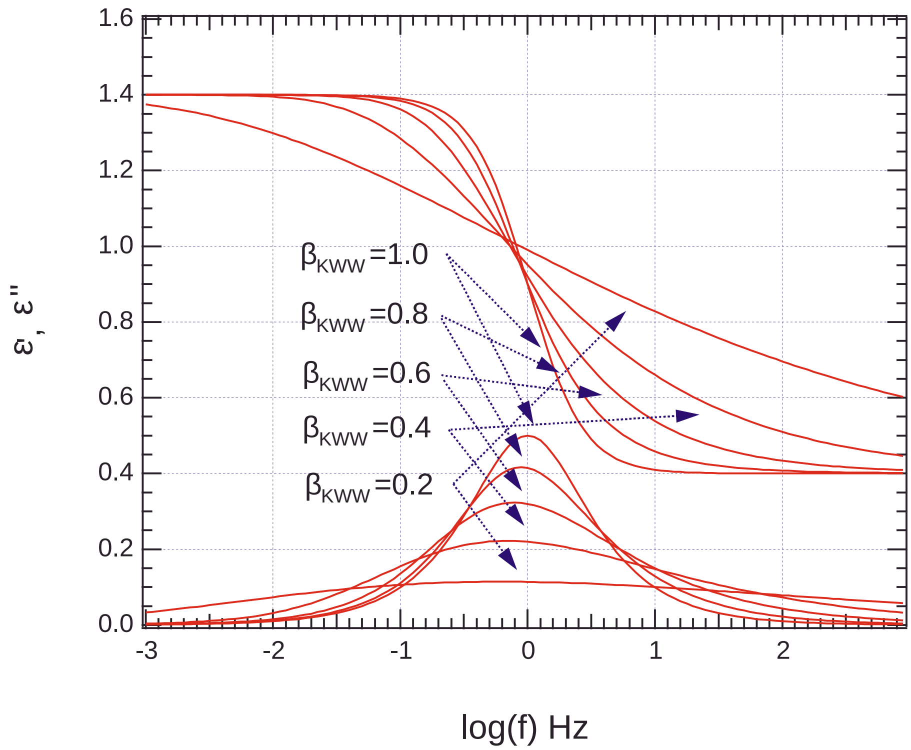
$$\theta = \arctan\left[\frac{\sin \pi(1-\alpha)}{\frac{\tau}{\tau_0} + \cos \pi(1-\alpha)}\right]$$

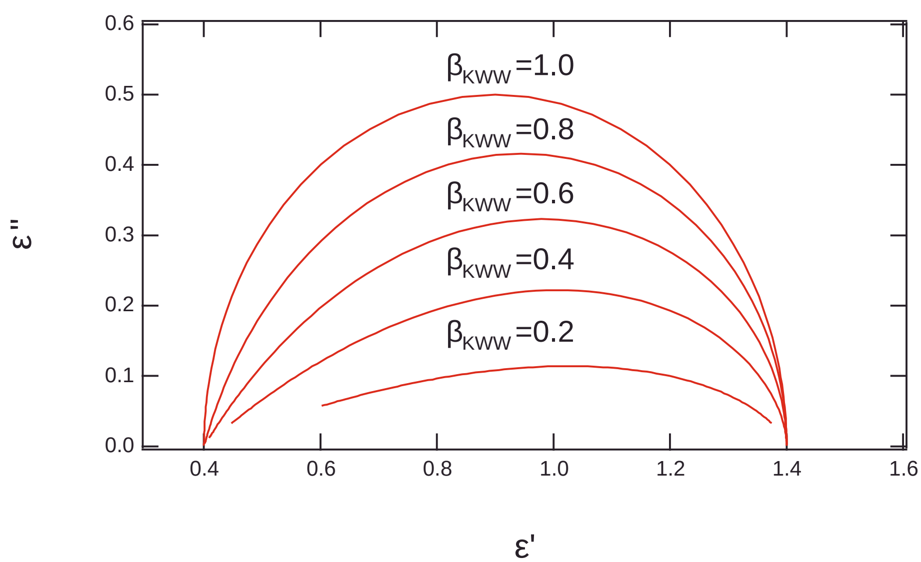
周波数領域の式から逆算して求めた。
分布そのものの形に物理的意味はない。
(意味がはっきりしているのはDebye型
すなわちα=1, β=1の時のみ）

KWW型緩和

応答関数がKohraush function

$$\Phi_P^{or}(t) = \exp - \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta_{KWW}} \quad , 0 < \beta_{KWW} \leqq 1$$





KWW緩和の周波数領域の形

定義

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty\left[-\frac{d\phi(t)}{dt}\right]\exp(-i\omega t)\,dt$$

$\lambda=\tau_0^\beta$、$s=\lambda_0+i\omega$、$\lambda_0\approx 0$ **とおくと**

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}=\beta\lambda\int_0^\infty[\exp(-st)]\left[\exp\left(-\lambda t^\beta\right)\right]t^{\beta-1}dt$$

$0<\beta\leq 0.25$ かつ $-4\leq\log\omega\tau_0\leq 4$
$0.25<\beta<1.0$ かつ $-1\leq\log\omega\tau_0\leq 4$ **のとき**

$$\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{1}{(\omega\tau)^{n\beta}}\frac{\Gamma(n\beta+1)}{\Gamma(n+1)}\left[\cos n\beta\frac{\pi}{2}-i\sin n\beta\frac{\pi}{2}\right]$$

それ以外の時

$$\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{(\omega\tau_0)^{n-1}}{\Gamma(n)}\Gamma\left(\frac{n+\beta-1}{\beta}\right)$$
$$\times\left[\cos(n-1)\frac{\pi}{2}+i\sin(n-1)\frac{\pi}{2}\right]$$

モデルの決め方

分散の数が見てわかる場合
　→分散の数だけ緩和の個数を入れる

見かけ上分散が１つだがDebyeで合わない
　→パラメータが少ないものから

複数の分散がある場合
　→相互作用がより単純なものから、
　　パラメータの少ないモデルにしてみる

ex. 高分子水溶液
　最も高周波側の分散は自由水だから均一と考えられるのでDebye
　真ん中は結合水だから、均一な水に近い状態と束縛が強い状態に
　わたって分布していると予想されるのでCole-Cole
　最低周波数側の分散は高分子そのものだからDavidson ColeやHN式