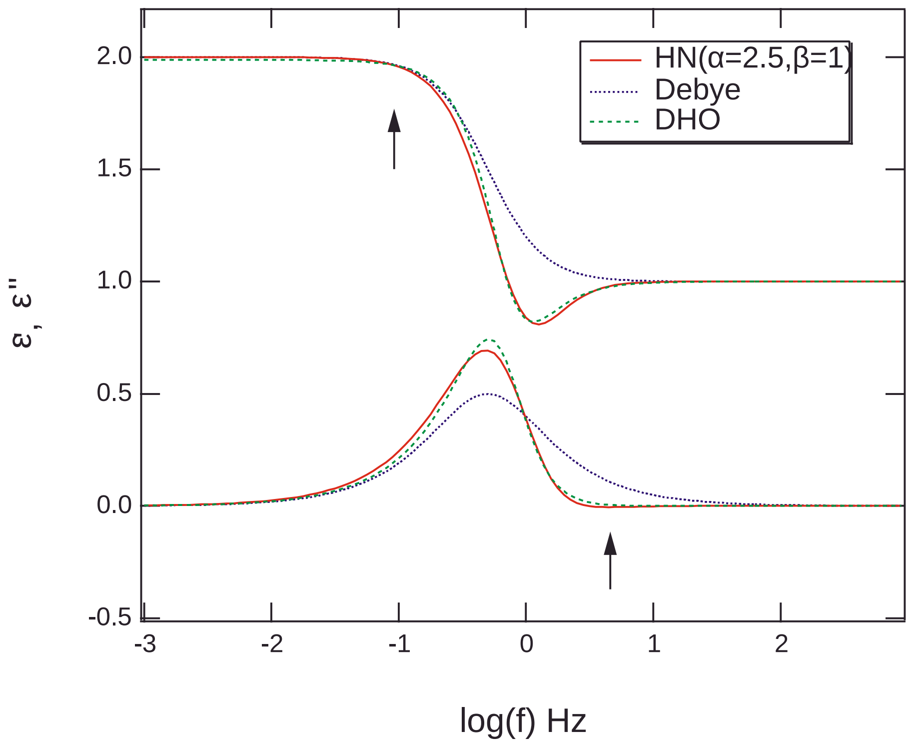
Havriliak-Negami式の異常パラメータ



α,βが1より大きくなる場合

- 実は共鳴吸収（振動モード）である
- 運動方程式の近似が破れている
- 非線形応答を見ている
- 緩和以外の別の現象を見ている
- 実験のミス

等々・・・

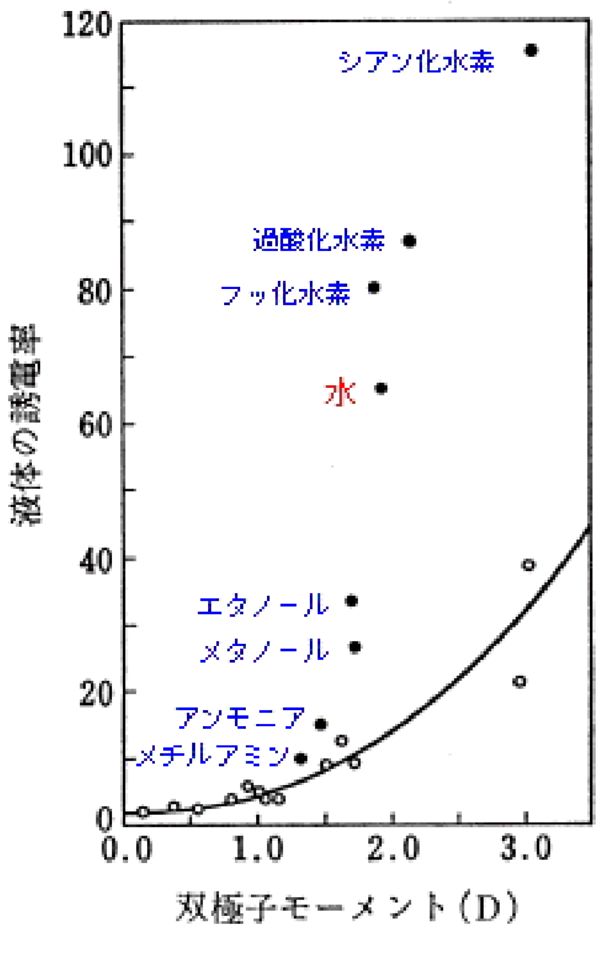
HN式の適用範囲は、α、βが１より小さい場合に限定される。
無理にHN式で解析することにこだわる必要はない。

緩和時間と分子運動

緩和時間は分子の回転運動の時間そのものではない

分子間の相互作用がある
分極は複数の分子によって作られる

ex.水の場合、25GHzの緩和は数十個の分子が揺らぐ時間



液体の誘電率を分子間水素結合が支えている

緩和パラメータの解析（その１）

Mashimo et al, J. Chem. Phys. 95(1991)6265

$$\tau = \frac{h}{kT}\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$\Delta G_{mix} = x\Delta G_1 + (1-x)\Delta G_2$$

$$\tau_{mix} = \frac{h}{kT}\exp\left(\frac{\Delta G_{mix}}{RT}\right) = \tau_1^x \tau_2^{(1-x)}$$

$$\log\tau_{mix} = x\log\tau_1 + (1-x)\log\tau_2$$

単純混合の場合は直線になるはず

エタノール水溶液では直線にならなかった

水が多い時は水の６印環構造をアルコールが壊す。
水が少なくなると、水・アルコールで鎖状水素結合。

$$\log\tau = m[x_w - (m-1)/m]\log\tau_w + (1-x_w)\log\tau_c$$

Havriliak-Negami式を使用

緩和パラメータの解析（その２）

Sato et al, J. Chem. Phys. 110(1999)2508

$$\tau = \frac{h}{kT}\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$
$$= \frac{h}{kT}\exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right)$$

温度変化の測定から、

$$\Delta G = RT\left[\ln\tau_1 - \ln\left(\frac{h}{kT}\right)\right]$$

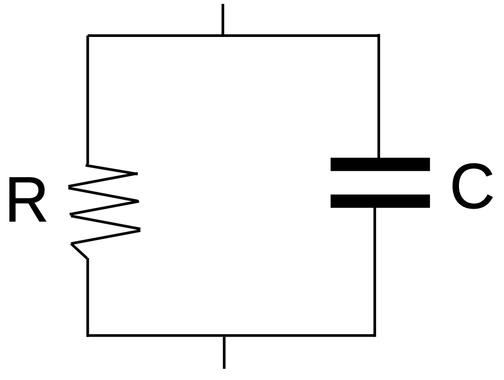
$$\delta H = \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} = R\left[\frac{\partial\ln\tau_1}{\partial(1/T)}\right] - RT$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

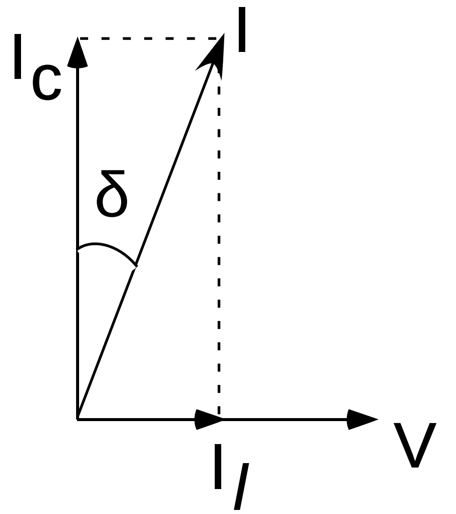
を計算、過剰量の濃度依存性を評価

水rich：Cole-Cole
アルコールrich：Cole-Cole＋高周波にDebye１個

損失によるエネルギー吸収



等価回路

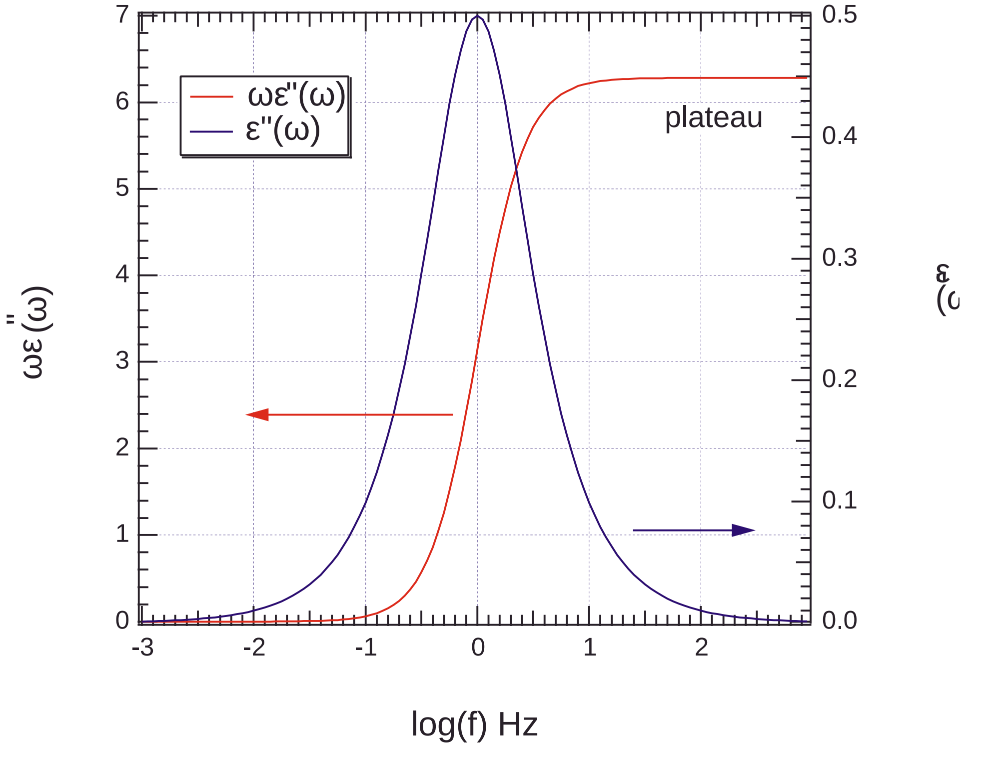


電圧と電流の関係

$$W(\omega) = \frac{1}{2}\Re(IV) = \frac{1}{2}\omega\varepsilon''(\omega)C_0V_0^2$$

誘電率の虚部に角周波数を掛けた量が吸収に比例

吸収係数

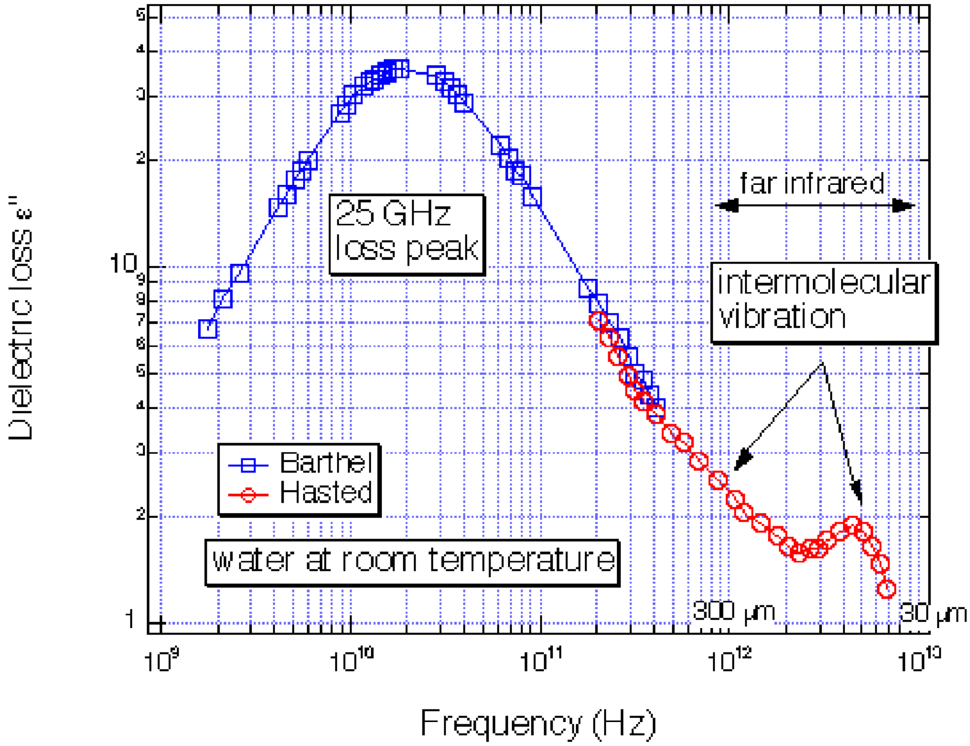


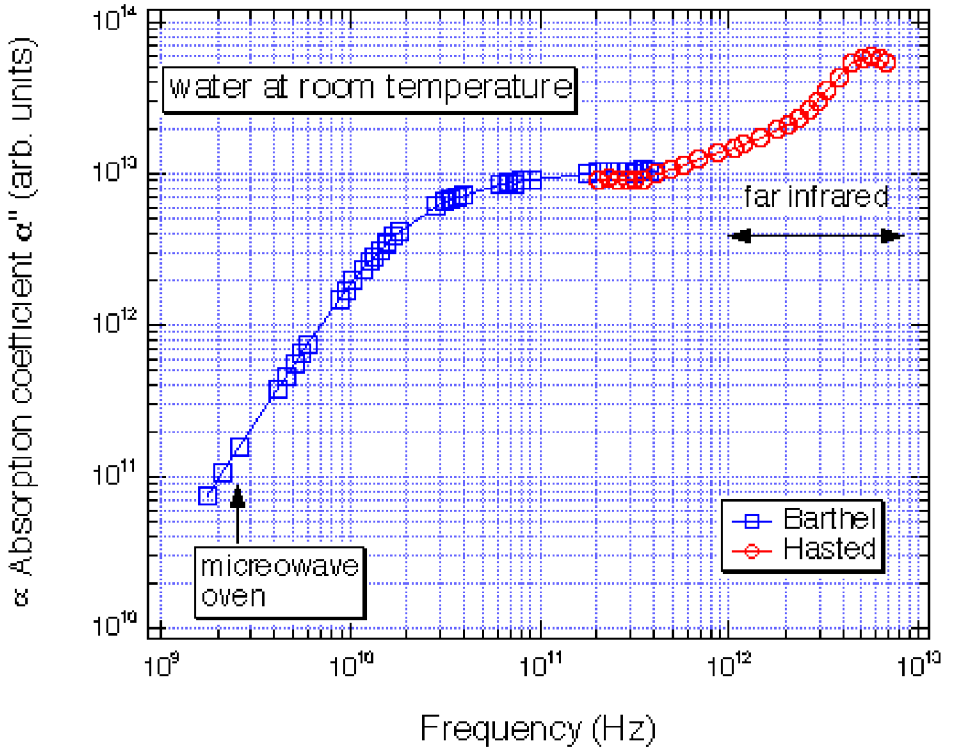
Debye型の場合
損失のピークでは、まだ吸収曲線が増大している
損失の高周波側で吸収は一定の値になる

Debye型緩和がどこまでも成り立つとすると、
吸収エネルギーが発散する
→高周波側でDebye緩和の破れが存在する
（THz領域）

水の吸収曲線

Barthel et al. Chem. Phys. Lett. 165(1990)369
Hasted at al. Chem. Phys. Lett. 118(1985)662





誘電緩和の一般論

時間の２階微分を含む微視的Langevin方程式から出発

熱揺らぎが白色ノイズ
(narrowing limit)
慣性項を無視
(overdamped limit)

吸収エネルギーの発散

Debye緩和
（時間的に指数関数として応答する）

一般化Langevin方程式を
解いて緩和関数を求める

THz領域で適用