02

Анализ температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельной проводимости ванилина

© А.С. Волков [1], С.С. Хвиюзов [2]

[1] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия
[2] Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН,
Архангельск, Россия

e-mail: khviyuzov.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.
В окончательной редакции 30.08.2024 г.
Принята к публикации 09.01.2025 г.

Методом диэлектрической спектроскопии проанализированы частотно-температурные зависимости удельной электрической проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости ванилина в диапазоне частот $6.28 \cdot 10^{-2} - 6.28 \cdot 10^{7}$ rad/s и температур 153–433 K с использованием моделей Дебая, Гавриляка–Негами и Коул–Коула. Выявлены значительные изменения электрофизических свойств ванилина при плавлении. Установлено наличие релаксационных процессов в области низких, средних и высоких частот и определены их энергии активации. Проведен сравнительный анализ характеристик релаксаторов для ванилина, ванилинового спирта и гваякола как модельных соединений лигнина. Показано, что наличие в молекуле ванилина сопряженной с бензольным кольцом электроноакцепторной карбонильной группы приводит к увеличению энергии активации и времени релаксации π-электронов.

Ключевые слова: ванилин, диэлектрическая проницаемость, релаксаторы, энергия активации.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59963.6199-24

1. Введение

Исследование электрофизических свойств полиароматических соединений и материалов на их основе представляет значительный интерес. Важным направлением данных исследований является синтез полиароматических соединений с различными донорно-акцепторными заместителями [1]. При этом ароматические соединения могут быть получены из лигнина, содержащегося в растениях в количестве 18–35% [2].

При производстве целлюлозы наиболее распространенным сульфатным способом технические лигнины сжигаются для получения электроэнергии. При этом за счет полифункциональной ароматической природы лигнины являются потенциальным источником широкого круга химических соединений, поэтому поиск новых способов использования полимера и продуктов на его основе является важным направлением комплексной переработки растительного сырья [2]. Одним из направлений переработки лигнинов является получение низкомолекулярных соединений, среди которых наиболее востребованным является ванилин [3,4]. Ванилин находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, используется в органическом синтезе при производстве полимеров, в том числе с низкими диэлектрическими свойствами для микроэлектронной промышленности [5–7]. В связи с этим исследование электропроводных и диэлектрических свойств ванилина является актуальной задачей.

Молекула ванилина содержит фенольную гидроксильную, метоксильную и карбонильную группы, сопряженные с бензольным кольцом. Основным реакционным центром в молекуле является фенольная гидроксильная группа. Наличие сопряженной электроноакцепторной карбонильной группы значительно увеличивает протолитические (pK_a 7.4) и снижает редокс-свойства реакционного центра (эффективный окислительный потенциал 897 mV) по сравнению с гваяколом (10.0 un. и 770 mV) [8]. По значению удельной электропроводности ванилин относится к диэлектрикам. Основным механизмом движения зарядов в молекуле является активационный или „прыжковый“. Для оценки влияния функциональной природы на электрофизические свойства на основе анализа частотно-температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости использовано выделение отдельных типов релаксаторов и оценка их основных характеристик (частота или время релаксации и энергия активации). Под релаксаторами понимают заряды или системы зарядов, которые совершают „прыжки“ при возбуждении [9,10]. Целью настоящей работы является определение характеристик релаксаторов в молекуле ванилина методом диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот переменного электрического поля и температур, соответствующих различным фазовым состояниям. Исследование электрофизических свойств ванилина и сопоставление их с другими модельными соединениями лигнина позволит прогнозировать изменение свойств природного

полимера в наиболее распространенных окислительных процессах.

2. Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран ванилин (3-метокси-4-гидроксибензальдегид) производства Merck (Германия) с содержанием более 99%, плотностью 1.056 g/cm^3, температурой плавления 80°C, температурой кипения 205°C, давление паров 0.0029 GPa при 25°C, дипольный момент молекулы 3.78 D [11,12]. Перед проведением измерений ванилин высушивали при 25°C (остаточное давление 10 mm Hg.) в течение 24 h над силикагелем в вакуум-сушильном шкафу (Миус, Россия).

Электрофизические характеристики определены с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия) в диапазоне частот от $6.28 \cdot 10^{-2}$ до $6.28 \cdot 10^{7}$ rad/s и температур 153–433 K с интервалом 20 K, а вблизи точки плавления — 10 K. Термостатирование осуществлялось с помощью криосистемы Novocontrol Quatro парами жидкого азота. Электрические свойства определяются электропроводностью σ (S/m), а диэлектрические свойства характеризуются действительной ε' и мнимой ε'' частями комплексной диэлектрической проницаемости ε^* согласно соотношению Крамерса–Кронига [13]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon''. \tag{1}$$

Действительная часть ε' описывает процессы поляризации в веществе, а мнимая часть ε'' определяет диэлектрические потери, связанные с электропроводностью вещества.

Удельная электрическая проводимость (ее действительная часть) рассчитывалась с учетом геометрических параметров измерительной ячейки:

$$\sigma = \frac{GS}{d}, \tag{2}$$

где G — электрическая проводимость образца (S), S — площадь (m^2), d — толщина (m).

3. Результаты и обсуждения

Различия в дипольных моментах вызывают поляризационную дисперсию в переменных электрических полях. Использование широкого диапазона частот переменного электрического поля позволяет оценить эффект, вызываемый дипольной, атомной и электронной поляризациями [14]. Измерения в широком диапазоне температур позволяют определять энергию активации основных носителей в различных фазовых состояниях. Частотно-температурные зависимости величин σ, ε' и ε'' представлены на рис. 1.

При температурах ниже точки плавления зависимость удовлетворительно описывается уравнением вида

Таблица 1. Параметры зависимости $\sigma(\omega) = \sigma_{\omega^\beta}$

T, K	σ_0, cm/m	β
153	$2.60 \cdot 10^{-14}$	1
173	$6.62 \cdot 10^{-14}$	0.977
193	$3.39 \cdot 10^{-14}$	0.845
213	$1.09 \cdot 10^{-13}$	0.962
233	$4.65 \cdot 10^{-13}$	0.837
253	$3.00 \cdot 10^{-13}$	0.879
273	$3.90 \cdot 10^{-13}$	0.861
293	$9.69 \cdot 10^{-13}$	0.856
313	$5.18 \cdot 10^{-13}$	0.852

$\sigma(\omega) = \sigma_0\omega^\varphi$, выше точки плавления — в соответствии с моделью Дебая для удельной электрической проводимости [15]. Характер зависимости свидетельствует о прыжковом механизме проводимости. Применимость различных моделей свидетельствует о зависимости времени „прыжка“ от агрегатного состояния вещества.

При $T < 273$ K компонента ε' практически не зависит от частоты. Вблизи $\omega = 1$ rad/s наблюдается слабая дисперсионная область, разность между низкочастотными и высокочастотными значениями составляет около 0.2. В области температур, меньших точки плавления, 273–353 K, увеличивается низкочастотная составляющая диэлектрической проницаемости до значений 6–8. После плавления увеличивается значение высокочастотной составляющей на 1, появляются несколько релаксационных процессов, включаются новые механизмы поляризации. Значения $\varepsilon' = 1$ при $T < 313$ K свидетельствуют о наличии электронного типа поляризации и об исключительно диэлектрических свойствах материала при данных температурах.

Мнимая часть ε'' представлена с учетом сквозной проводимости [16]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{эксп}} - \frac{\sigma_S}{\varepsilon_0\omega}, \tag{3}$$

где $\varepsilon''_{\text{эксп}}$ — экспериментальные значения мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, σ_S — низкочастотная составляющая удельной электрической проводимости, ε_0 — электрическая постоянная, $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

На зависимостях $\varepsilon''(\omega)$ экстремум соответствует релаксационным процессам. Так, для температур ниже точки плавления наблюдается низкочастотный экстремум, для образца в жидком состоянии — средне- и высокочастотные экстремумы. Это позволяет, используя модель частотной дисперсии Дебая, по частоте экстремума определить время релаксационных процессов и оценить энергию активации. Частотные зависимости позволяют сделать срезы на фиксированных частотах и построить температурные зависимости. На рис. 2 приведен температурно-частотный срез величин σ, ε' и ε''.

Резкий рост значений ε' с экстремумом вблизи 350 K обусловлен изменением структуры вещества в связи с

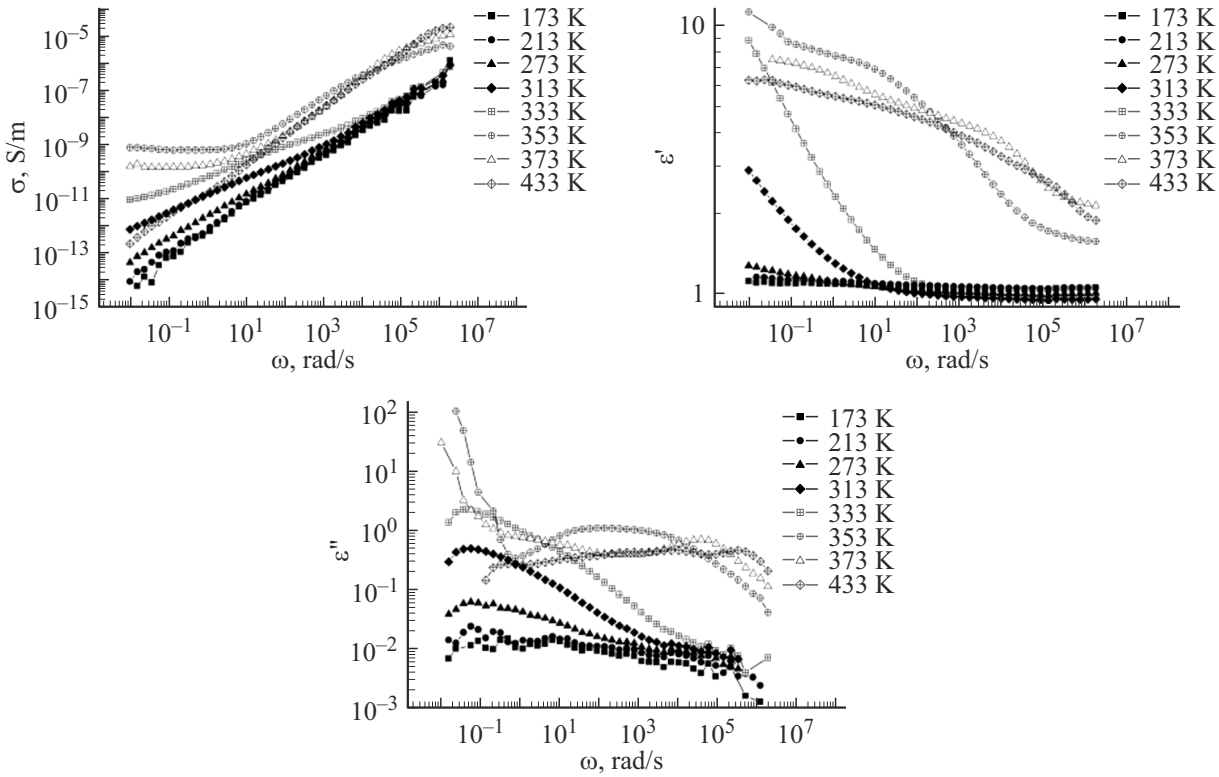

Рис. 1. Частотные зависимости σ, ε' и ε'' при различных температурах.

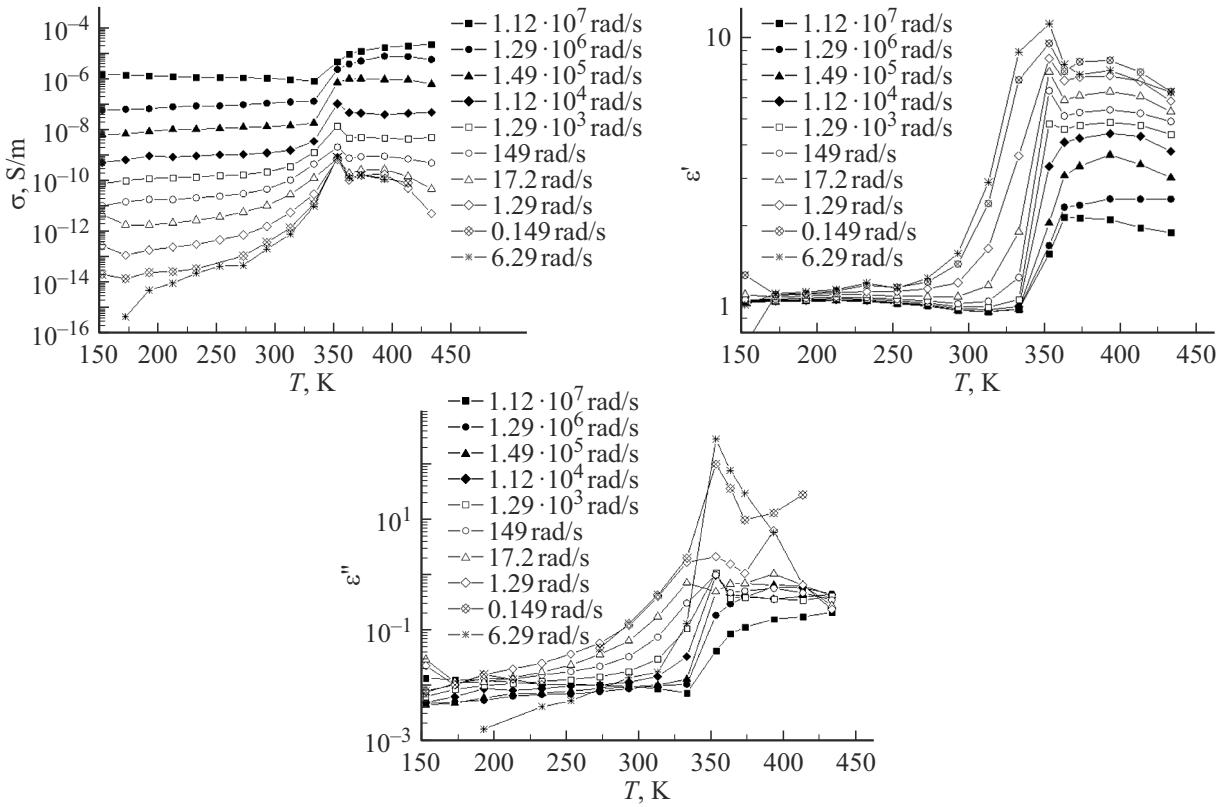

Рис. 2. Температурные зависимости величин σ, ε и ε'' при различных частотах.

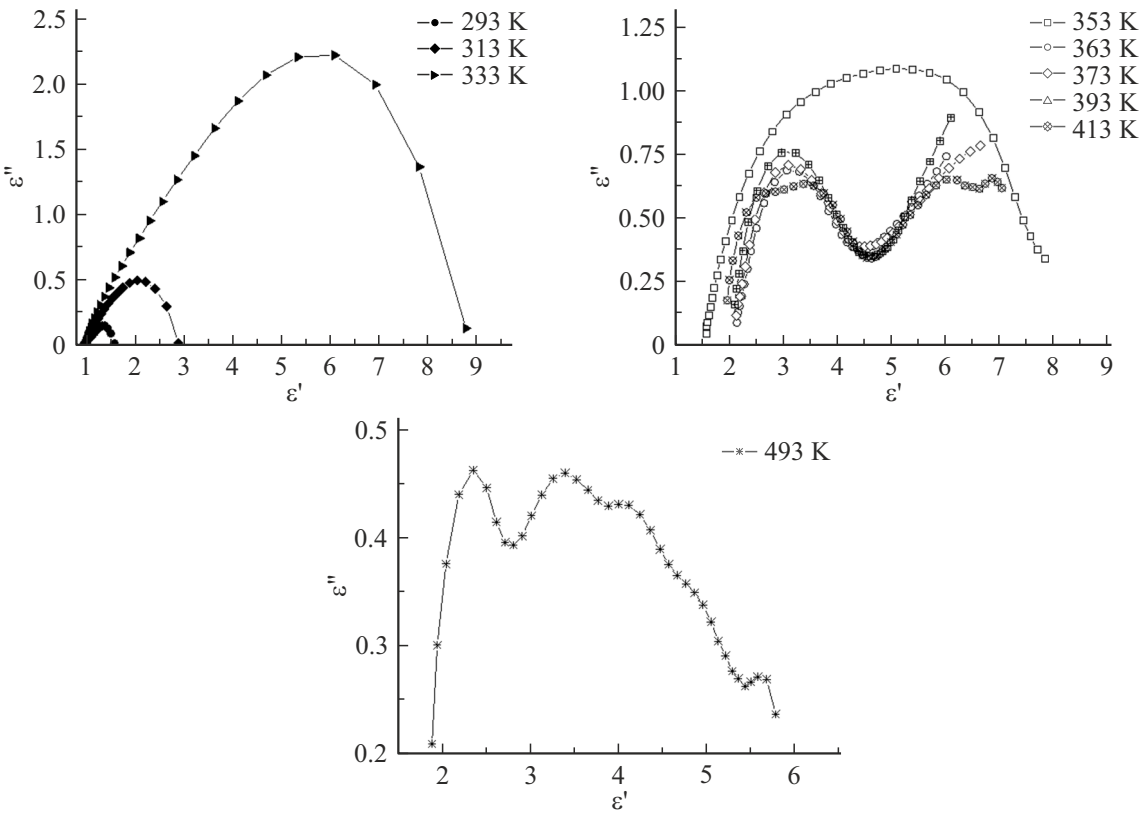

Рис. 3. Диаграммы Коул-Коула при различных температурах.

фазовым переходом в жидкое состояние. При температурах, близких к плавлению, наблюдается резкий рост значений ε'' и σ, а при низких частотах — экстремум. Приведенные температурные зависимости имеют несколько общих особенностей. Во-первых, вблизи температуры, соответствующей точке плавления, на всех зависимостях наблюдается экстремум, связанный с изменением фазового состояния и структуры ванилина, что оказывает влияние на его электрофизические свойства. Во-вторых, увеличение электрофизических характеристик ванилина в связи с предплавлением в области низких и средних частот выражено сильнее, чем при высоких. Вероятно, данный эффект обусловлен влиянием сетки H-связей, которая изменяется при фазовом переходе. В молекуле ванилина в образовании H-связей участвуют фенольная гидроксильная, метоксильная и карбонильная группы, поляризация которых происходит в области низких и средних частот электрического поля.

Частотная зависимость удельной электрической проводимости при температурах 153–233 K (рис. 1) удовлетворительно описывается функций вида $\sigma(\omega) = \sigma_0\omega^\beta$, что свидетельствует о прыжковом механизме проводимости [17]. Параметры функции при различных температурах представлены в табл. 1. Значения показателя степени β лежат в диапазоне от 0.8 до 1. Значения σ_0 имеют смысл статической (низкочастотной) удельной электрической проводимости. Полученные данные позволили оценить энергию активации статической удельной проводимости в данном температурном диапазоне по уравнению Аррениуса, которая составила 0.075 ± 0.005 eV:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{kt}\right). \tag{4}$$

Таблица 2. Результаты анализа зависимости $\sigma(\omega)$ в соответствии с моделью частотной дисперсии Дебая

T, K	σ_S, S/m	σ_∞, S/m	τ, s
353	$9.30 \cdot 10^{-11}$	$7.70 \cdot 10^{-6}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$
373	$1.50 \cdot 10^{-10}$	$9.60 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$
393	$1.77 \cdot 10^{-10}$	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
413	$4.60 \cdot 10^{-11}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$8.90 \cdot 10^{-5}$

В диапазоне температур, соответствующем жидкому состоянию, зависимость $\sigma(\omega)$ может быть удовлетворительно описана квазидебаевой моделью частотной дисперсии [17]:

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{\sigma_\infty - \sigma_S}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{5}$$

где σ_S и σ_∞ — удельная электрическая проводимость в области низких и высоких частот, τ — время релаксации.

Таблица 3. Времена релаксации для образца в жидком состоянии

T, K	τ, s		
	низкие	средние	высокие
353			$1.24 \cdot 10^{-5}$
363			$8.20 \cdot 10^{-6}$
373	1.11	0.086	$3.76 \cdot 10^{-6}$
393	3.23	0.071	$1.89 \cdot 10^{-6}$
413	0.72	0.052	$7.41 \cdot 10^{-7}$
433		0.037	$4.31 \cdot 10^{-7}$

Определение значений статической и высокочастотной удельной электрической проводимости осуществлялось путем предельного перехода зависимости $\sigma(\omega)$ при $\omega \to 0$ и $\omega \to \infty$. Время релаксации определялось с помощью программного обеспечения OriginPro с использованием функции „fitting“ и пользовательской настройке аппроксимирующих функций. Результат расчетов и анализа представлен в табл. 2.

Энергия активации времени релаксации рассчитана по уравнению Аррениуса и составила 0.05 eV

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{kT}\right). \tag{6}$$

В соответствии с моделью частотной дисперсии Дебая частота экстремума $\omega_{\max}$ на зависимости $\varepsilon''(\omega)$ (рис. 1) соответствует величине, обратной времени релаксации $\tau_{\varepsilon''} = 1/\omega_{\max}$. Для образца в твердом состоянии характерно наличие одного релаксационного экстремума в области низких частот, время релаксации которого не зависит от температуры и принимает значения от 1 до 10 s. При температурах выше точки плавления можно выделить три экстремума, соответствующие релаксационным процессам — в области низких, средних и высоких частот. Соответствующие времена релаксации представлены в табл. 3.

В соответствии с уравнением Аррениуса энергия активации времени релаксации низкочастотного процесса составила 0.90 eV, среднечастотного — 0.19 eV и высокочастотного — 0.55 eV.

На зависимостях $\varepsilon'(\omega)$ наблюдается несколько дисперсионных областей, соответствующих релаксационными процессам. В совокупности с зависимостями $\varepsilon''(\omega)$ и выполняемостью соотношения (1) релаксационные процессы могут быть описаны одной из моделей частотной дисперсии. Наиболее универсальной моделью является соотношение Гавриляка–Негами [18]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(r + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta}, \tag{7}$$

где ε_S и ε_∞ — низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости исследуемой дисперсионной области, τ_{HN} — наиболее вероятное время релаксации, α и β — параметры распределения времени релаксации в диапазоне $0 < \alpha < 1$, $0 < \beta \leq 1$. При $\beta = 1$ уравнение становится уравнением Коул–Коула [19], при $\alpha = 1$ — уравнением Девидсона-Коула [20], а при $\beta = 1$ и $\alpha = 1$ — уравнением Дебая [21].

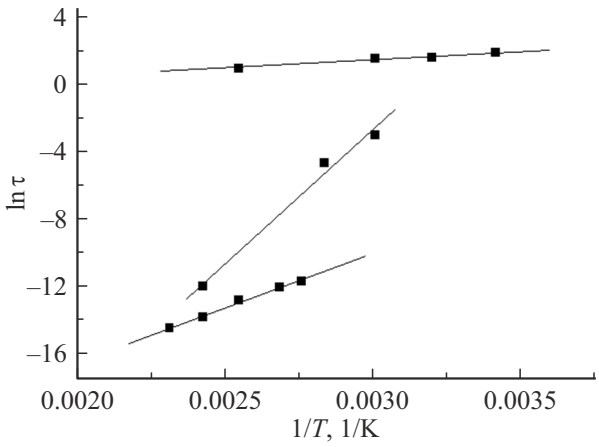

Рис. 4. Зависимость $\ln\tau\,(1/T)$.

Разделяем действительную ε' и мнимую ε'' части комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) r^{-\frac{\beta}{2}} \cos(\beta\theta), \tag{8}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) r^{-\frac{\beta}{2}} \sin(\beta\theta), \tag{9}$$

$$r = \left(1 + (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right)^2, \tag{10}$$

$$\theta = \operatorname{arctg}\left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right). \tag{11}$$

Для определения параметров используются различные подходы, в том числе метод компьютерного анализа [22–24]. Выбираются параметры дисперсии, полученные любым предложенным выше методом, дающие максимальную сходимость экспериментальной и рассчитанной кривых. С целью определения дисперсионных областей и релаксационных процессов используется диаграммная техника Коул-Коула — зависимость $\varepsilon''(\varepsilon')$ [20], которая приведена на рис. 3 для различных диапазонов температур. В зависимости от температуры на графиках $\varepsilon''(\varepsilon')$ наблюдаются от одного до трех экстремумов, соответствующих релаксационным процессам. Рассчитанные параметры приведены в табл. 4.

Для большей части релаксационных процессов коэффициент β равен 1, что означает выполнение дисперсионного соотношения Коул-Коула. На примере широкого круга лигнинов были установлены высокочастотные релаксационные процессы, обусловленные π-электронами ароматических колец; среднечастотные, обусловленные гидроксильными (алифатическими и ароматическими) группами, а также химически связанной воды; низкочастотные, обусловленные метоксильными и карбонильными группами [20–22]. Среди приведенных в табл. 4

Таблица 4. Параметры модели Гавриляка–Негами

T, K	τ, s	α	β	ε_S	ε_∞
293	6.4	0.254	0.512	1.61	1
313	4.81	0.25	0.61	2.95	1
333	3.7	0.11	0.69	8.81	2.23
333	$5.00 \cdot 10^{-2}$	0.35	1	2.83	1
353	$1.65 \cdot 10^{-4}$	0.46	1	6.05	1.54
353	$9.50 \cdot 10^{-3}$	0.29	0.46	7.7	3.03
363	$8.30 \cdot 10^{-6}$	0.22	1	4.15	2.23
373	$5.87 \cdot 10^{-6}$	0.25	1	4.27	2.18
393	$2.83 \cdot 10^{-6}$	0.25	1	4.32	2.07
393	2.54	0.64	1	15.2	4.37
413	$1.01 \cdot 10^{-6}$	0.17	1	3.4	1.89
413	$6.50 \cdot 10^{-6}$	0.48	1	4.78	1.92
413	$7.10 \cdot 10^{-2}$	0.5	1	7.62	4.57
433	$5.40 \cdot 10^{-7}$	0.12	1	2.92	1.81
433	$2.54 \cdot 10^{-5}$	0.56	1	4.66	2.15
433	$4.00 \cdot 10^{-2}$	0.13	0.13	5.41	2.59

Таблица 5. Значения энергии активации при различных частотах

Соединение	ΔE_a, eV		
	низкие	средние	высокие
Ванилин	0.12	1.30	0.55
Гваякол (2-метоксифенол) [29]	0.22	0.68	0.24
Ванилиновый спирт (3-метокси-4-Гидроксибензиловый спирт) [28]	0.11	0.40	0.22
Хвойный диоксанлигнин [27]	0.36	0.41	0.63

данных можно выделить три группы релаксационных процессов, характеризуемых зависимостью $\ln\tau(1/T)$, представленной на рис. 4.

С целью оценки влияния функциональной природы на электрофизические свойства лигнина проведено сопоставление результатов для соединений, моделирующих его структурные звенья (табл. 5). Для всех исследуемых соединений низкочастотные релаксационные процессы характеризуются наименьшими значениями энергий активации [25–30]. В области средних частот наибольшие значения ΔE_a наблюдаются для ванилина, что обусловлено фазовым переходом вблизи точки плавления и изменением сетки внутри- и межмолекулярных H-связей фенольных гидроксильных групп. Среди модельных соединений лигнина наибольшие значения ΔE_a высокочастотного процесса характерны для ванилина, что вызвано перераспределением электронной плотности в бензольном кольце за счет (−)M- и (−)I-эффектов электроноакцепторной карбонильной группы. Наличие 3.7% карбонильных групп в образце лигнина обусловливает повышенное значение ΔE_a высокочастотной релаксации.

В процессе сульфатной делигнификации, основного промышленного способа получения целлюлозы, макромолекулы лигнина окисляются кислородом в щелочной среде с образованием карбонильных групп. Таким образом, изменение функциональной природы лигнина в результате окисления алифатических гидроксильных групп приводит к характеристическим изменениям диэлектрических свойств полимера — увеличению энергии активации и времени высокочастотной релаксации π-электронов бензольного кольца.

4. Выводы

Методом диэлектрической спектроскопии получены частотно-температурные зависимости удельной электрической проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости ванилина в диапазонах частот $6.28 \cdot 10^{-2}$–$6.28 \cdot 10^{7}$ rad/s и температур 153–433 K. Установлены выраженные частотные зависимости σ, ε' и ε'' вблизи точки плавления. Выявлено наличие трех релаксационных процессов в области низких, средних и высоких частот, определены их энергии активации. Показано, что энергия активации высокочастотного релаксационного процесса, обусловленного π-электронами бензольного кольца, в молекуле ванилина в 2.5 раза выше, чем для модельных соединений лигнина без сопряженной электроноакцепторной карбонильной группы. Таким образом, окислительные процессы и связанные с ними различия функциональной природы приводят к значительным изменениям диэлектрических свойств ароматических соединений.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору К.Г. Боголицыну.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН № гос. рег. 125021902595-1 на 2025–2027 гг.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. УФН, **176** (12), 1249 (2006). [A.N. Lachinov, N.V. Vorob'eva. Phys. Usp., **49** (12), 1223 (2006). DOI: 10.3367/UFNr.0176.200612a.1249].

[2] Э.И. Евстигнеев, Д.Н. Закусило, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев. Усп. хим., 92 (8), RCR5082 (2023). [E.I. Evstigneyev, D.N. Zakusilo, D.S. Ryabukhin, A.V.Vasilyev. Russ. Chem. Rev., **92**(8), RCR5082 (2023). DOI: 10.59761/RCR5082].

[3] M.B. Hocking. J. Chem. Educ., **74** (9), 1055 (1997). DOI: 10.1021/ed074p1055

[4] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, H. Cramail. Macromol. Rapid Commun., **37**, 9 (2016). DOI: 10.1002/marc.201500474

[5] L. Fakhra, X. Lingxia, I.K. Mahammed, A. Shehbaz, U.R. Mujeeb, Z. Daochen. Ind. Crops Prod., **204** (B), 117372 (2023). DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117372
[6] L. Fang, Y. Tao, J. Zhou, C. Wang, M. Dai, J. Sun, Q. Fang. Polym. Chem., **12** (5), 766 (2021). DOI: 10.1039/D0PY01653E
[7] D. Menglu, T. Yangqing, F. Linxuan, W. Caiyun, S. Jing, F. Qiang. ACS Sustainable Chem. Eng., **8** (39), 15013 (2020). DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05503
[8] K.G. Bogolitsyn, S.S. Khviuzov, M.A. Gusakova, M.A. Pustynnaya, A.A. Krasikova. Wood Sci. Technol., **52** (4), 1153 (2018). DOI: 10.1007/s00226-018-1008-z
[9] М.П. Тонконогов. УФН, **168** (1), 29 (1998). [M.P. Tonkonogov. Phys. Usp., **41**, 25 (1998). DOI: 10.1070/pu1998v041n01 abeh000328].
[10] A.K. Jonscher. J. Phys. D, **32**, 57 (1999). DOI 10.1088/0022-3727/32/14/201
[11] A. Chantal, T. Brotin, C. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet. J. Am. Chem. Soc., **116** (5), 2094 (1994). DOI: 10.1021/ja00084a055
[12] S.K.K. Jatkar, C.M. Deshpande. J. Ind. Chem. Soc., **37**, 1 (1960). DOI: 10.5281/zenodo.6531708
[13] T. Blythe, D. Bloor. *Electrical Properties of Polymers* (Cambridge, CUP, 2005).
[14] F. Kremer. J. Non-Crystalline Solids, **305** (1-3), 1 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01083-9
[15] Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин. *Физика пассивных диэлектриков* (САФУ, Архангельск, 2013).
[16] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (Наука, М., 1977).
[17] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках.* (МГУ, М., 1984).
[18] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. C, **14**, 99 (1966). DOI: 10.1002/polc.5070140111
[19] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941). DOI: 10.1063/1.1750906
[20] D.W. Devidson, R.H. Cole. J. Chem. Phys., **19**, 1484 (1951). DOI: 10.1063/1.1748105
[21] P. Debye. *Polar Molecules: Wisconsin Lectures* (Chemical, Catalog Co., N.Y.,1929).
[22] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Опт. и спектр., **124** (2), 206 (2018). [A.S. Volkov, G.D. Koposov, R.O. Perfil'ev, A.V. Tyagunin. Opt. Spectrosc., **124** (2), 202 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18020200].
[23] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев. Опт. и спектр., **125** (3), 364 (2018). [A.S. Volkov, G.D. Koposov, R.O. Perfil'ev. Opt. Spectrosc., **125** (3), 379 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090242]
[24] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ, **48** (5), 916 (2006). [B.A. Belyaev, N.A. Drokin, V.F. Shabanov. Phys. Solid State, **48** (5), 973 (2006). DOI: 10.1134/S106378340605026X].
[25] S. Khviyuzov, K. Bogolitsyn, A. Volkov, G. Koposov, M. Gusakova. Holzforschung, **74** (12), 1113 (2020). DOI: 10.1515/hf-2019-0149
[26] K.G. Bogolitsyn, S.S. Khviyuzov. Pol. Bull., **80** (1), 1001 (2023). DOI: 10.1007/s00289-022-04323-x
[27] К.Г. Боголицын, С.С. Хвиюзов, А.С. Волков, М.А. Гусакова. Журн. физ. хим., **93** (2), 307 (2019). [K.G. Bogolitsyn, S.S. Khviyuzov, A.S. Volkov, G. D. Koposov, M.A.Gusakova. Russ. J. Phys. Chem. A, **93**, 353 (2019). DOI: 10.1134/s0036024419020055].
[28] A.S. Volkov, G.D. Koposov, S.S. Khviyuzov. Chem. Phys., **548**, 111202 (2021). DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111202
[29] А.С. Волков, С.С. Хвиюзов. ЖПС, **90** (6), 902 (2023). [A.S. Volkov, S.S. Khviyuzov. J. Appl. Spectrosc., **90** (6), 1259 (2023). DOI: 10.1007/s10812-024-01662-7].
[30] S.S. Khviyuzov, A.S. Volkov. Polym. Adv. Tecnol., **35** (6), e6467 (2024). DOI:10.1002/pat.6467