02

Анализ экспериментальных результатов по модели Гавриляка–Негами в диэлектрической спектроскопии

© А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
163002 Архангельск, Россия

e-mail: a.s.volkov@narfu.ru

Поступила в редакцию 11.09.2017 г.

Рассмотрена проблема идентификации экспериментальных результатов по исследованию частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости на предмет соответствия одной из признанных моделей частотной дисперсии: модели Дебая, Коул–Коула, Дэвидсона–Коула и Гавриляка–Негами. На основе выражений для компонент комплексной диэлектрической проницаемости с использованием математического анализа разработана последовательность шагов по определению характеристических параметров обобщенной модели Гавриляка–Негами: статической ε_S и высокочастотной ε_∞ диэлектрической проницаемости, показателей частотной дисперсии α и β, времени релаксации τ. Приведен пример расчета параметров ε_S, ε_∞, α, β и τ для образца мерзлой дисперсной среды на основе порошка мелкозернистого кварца при влажности 13% в диапазоне температур от -140 до $0\,^\circ$C.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45525.200-17

Введение

Одной из проблем физики диэлектриков является установление вида частотной зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$. Вынужденные колебания в переменном электрическом поле зависят от того, имеет ли вещество частицы с независящей от температуры собственной частотой колебаний или вынужденные колебания подвержены релаксационному температурному процессу с некоторым временем релаксации. Поляризация льда в мерзлых влагосодержащих дисперсных средах, изучением которой занимается Лаборатория физики дисперсных систем САФУ имени М.В. Ломоносова, является релаксационной.

Первая теория частотной зависимости диэлектрической проницаемости полярных диэлектриков была создана Дебаем в 1929 г. [1]:

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

В 1941 г. Коулы [2] предложили несколько иную математическую модель диэлектрической релаксации:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (2)$$

Коул и Дэвидсон [3] в 1951 г. видоизменили дисперсионную формулу, приведя ее к виду

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}}. \quad (3)$$

В 1966 г. Гавриляк и Негами [4] продолжили развитие математической модели, предложив следующее дисперсионное соотношение:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^{\beta}}. \quad (4)$$

Модель Гавриляка–Негами (4) можно рассматривать как обобщение предыдущих моделей частотной дисперсии:

– при $\alpha = 0$ и $\beta = 1$ — модель Дебая;
– при $1 > \alpha > 0$ и $\beta = 1$ — модель Коул–Коула;
– при $\alpha = 0$ и $1 > \beta > 0$ — модель Дэвидсона–Коула.

В этой модели компоненты комплексной диэлектрической проницаемости находятся [5]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) r^{-\beta/2} \cos\beta\theta, \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) r^{-\beta/2} \sin\beta\theta, \quad (6)$$

где

$$r = \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]^2. \quad (7)$$

$$\theta = \operatorname{arctg}\left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right]. \quad (8)$$

Попытка определить параметры частотной дисперсии α, β и τ предпринимались и ранее. Лукичев [6] видоизменил математическую форму частотной дисперсии Гавриляка–Негами, приведя ее к не вполне характерному виду, использовал при анализе не совсем правильное соотношение $\omega(\varepsilon''_{\max})\tau = 1$. Кроме этого, представляется нелогичным введение параметра $C = \frac{\log(\tau_0)^C}{\log(\tau_0)}$, где $\log(\tau_0)$ выбирается исходя из начальной температуры эксперимента.

Богатин с соавторами [7] предложили метод экстраполяции для определения вида распределения релаксаторов в диэлектриках. Однако приведенные уравнения для ε' и ε'' при $\omega \to \infty$ не совсем согласуются с выражениями ε' и ε'' по модели Гавриляка–Негами.

Учитывая сказанное выше, был проведен математический анализ дисперсионных соотношений и выработан экспериментально ориентированный алгоритм для определения диэлектрической частотной дисперсии.

Алгоритм расчета

Шаг 1 выработанного алгоритма предполагает построение диаграмм Арганда (Коул–Коула), представляющих зависимость релаксационной части $\varepsilon''_{rel} = \varepsilon'' - \frac{\sigma_S}{\varepsilon_0\omega}$ от действительной части ε'. В предыдущем уравнении σ_S — статическая удельная электрическая проводимость, ε_0 — диэлектрическая постоянная. Полиномиальное представление этой зависимости позволяет при $\varepsilon''_{rel} \to 0$ найти значения ε_∞ и ε_S при различных температурах.

Шаг 2 предполагает нахождение параметра β. Используя тот факт, что в точке ε_S $\omega \to 0$ и соответственно $\Theta \to 0$, дифференцируя ε' и ε'', в пределе при $\Theta \to 0$ получаем

$$\left|\left(\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'}\right)\varepsilon_S\right| = \frac{1}{\beta}. \tag{9}$$

Шаг 3 имеет своей целью определение параметра α в точке, соответствующей ε_∞ при $\omega \to \infty$. В этой точке $\varepsilon'' = (\varepsilon' - \varepsilon)\,\mathrm{tg}(\beta\theta)$ и

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'}\right)_{\varepsilon_\infty} &= \mathrm{ctg}(\beta\theta)\\ &= \mathrm{ctg}\left[\beta\,\mathrm{arctg}\,\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1+(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right].\end{aligned} \tag{10}$$

Учтя, что $\omega \to \infty$, имеем

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'}\right)_{\varepsilon_\infty} &= \mathrm{ctg}\left[\beta\,\mathrm{arctg}\,\frac{\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\frac{1}{(\omega\tau)^{1-\alpha}}+\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right]\\ &= \mathrm{ctg}\left[\beta\,\mathrm{arctg}\left(\mathrm{ctg}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right)\right].\end{aligned} \tag{11}$$

Учитывая, что $\mathrm{arctg}\big(\mathrm{ctg}(\frac{\alpha\pi}{2})\big) = \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha\pi}{2}$, после несложных преобразований получаем условие для нахождения параметра α:

$$1-\alpha = \frac{\mathrm{arcctg}\left(\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'}\right)_{\varepsilon_\infty}}{\frac{\beta\pi}{2}}. \tag{12}$$

Отметим, что вместо выбора $d\varepsilon''/d\varepsilon'$ в качестве основы для нахождения дисперсионных параметров α и β можно выбрать зависимость $\varepsilon'' = f(\omega)$. Так, согласно [7],

$$\begin{cases}\lim\limits_{\omega\to 0}\dfrac{d\lg\varepsilon''}{d\lg\omega} = 1-\alpha\\[2ex] \lim\limits_{\omega\to\infty}\dfrac{d\lg\varepsilon''}{d\lg\omega} = -(1-\alpha)\beta.\end{cases} \tag{13}$$

Шаг 4 служит для нахождения последнего неизвестного параметра — времени релаксации τ при данной температуре. Это можно сделать двумя способами.

Первый способ основывается на соотношении, что для любой точки на диаграмме Арганда $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty} = \mathrm{tg}(\beta\theta)$. Тогда $\beta\theta = \mathrm{arctg}\big(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}\big)$ и

$$\mathrm{arctg}\left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1+(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right] = \frac{1}{\beta}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}\right). \tag{14}$$

Основываясь на уравнениях (8) и (14), после преобразования получаем уравнение для времени релаксации:

$$\tau = \frac{1}{\omega^{1-\alpha}}\sqrt{\frac{\mathrm{tg}\big((\frac{1}{\beta})\,\mathrm{arctg}(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty})\big)}{\cos(\frac{\alpha\pi}{2}) - \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\left[\mathrm{tg}\left(\left(\frac{1}{\beta}\right)\mathrm{arctg}\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}\right)\right)\right]}}. \tag{15}$$

Для точности целесообразно решить задачу по крайней мере для трех точек, в одной из которых $\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'} = 0$.

Способ 2 связан с положением точки, для которой $\omega\tau = 1$. В этой точке

$$\theta = \mathrm{arctg}\left[\frac{\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1+\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right]. \tag{16}$$

Используем (16)

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'-\varepsilon_\infty} &= \mathrm{tg}(\beta\theta)\\ &= \mathrm{tg}\left(\beta\,\mathrm{arctg}\left[\frac{\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1+\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}\right]\right) = \mathrm{tg}\,\gamma.\end{aligned} \tag{17}$$

Рассчитав правую часть, т. е. $\mathrm{tg}\,\gamma$, получим уравнение прямой $\varepsilon'' = (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)\,\mathrm{tg}\,\gamma$. Далее найдем точку пересечения с полиномиальным представлением $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$. Точка пересечения дает значение ε' и соответственно по частотной зависимости определяется частота ω. Тогда определяем время релаксации $\tau = \frac{1}{\omega}$.

Шаг 5 предполагает варьирование параметров α, β и τ с целью нахождения наилучшего совпадения с экспериментальными величинами ε' и ε''. При этом можно использовать метод наименьших квадратов.

Описанная выше методика основана на методологии математического анализа. Вместе с тем компьютерные технологии в принципе позволяют организовать системно-интегральный подход для организации многофакторного анализа. Например, программный продукт WinFit, входящий в комплектацию широкополосного диэлектрического спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 при условии установления системной GRID-платы. В работе [8] одним из соавторов предложена методика обработки на основе использования в версии программного обеспечения Origin 8.5 (Origin Lab Co) инструмента Fitting Function Builder, позволяющего программировать скрипты комплексных функций на языке C.

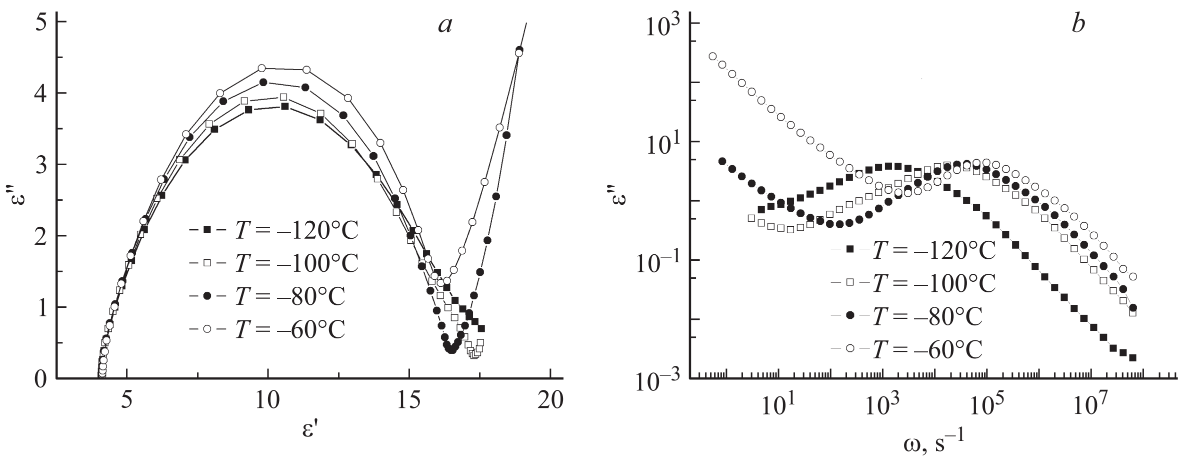

Рис. 1. Диаграммы Арганда (a) и частотные зависимости ε'' (b) мерзлой (температура -60, -80, -100, $-120\,^\circ$C) дисперсной среды при $W = 13\%$.

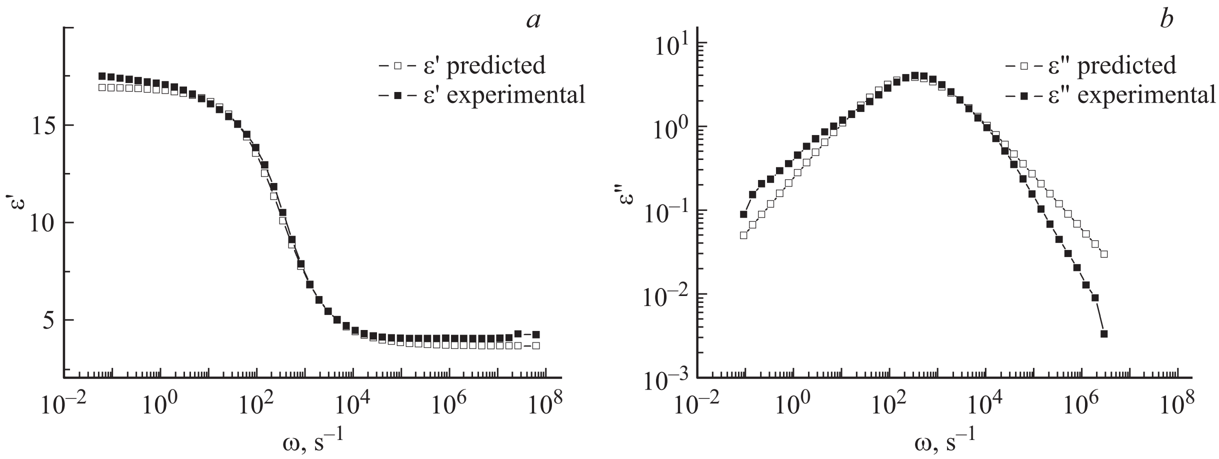

Рис. 2. Частотные зависимости ε' (a) и ε'' (b) мерзлой дисперсной среды при $W = 13\%$ и $t = -100\,^\circ$C, $\varepsilon_S = 16.93$, $\varepsilon_\infty = 3.71$, $\alpha = 0.33$, $\beta = 0.96$, $\tau = 3.3 \cdot 10^{-3}$ с.

Экспериментальные результаты

Авторы посчитали необходимым проиллюстрировать результаты, полученные при исследовании температурно-частотных зависимостей действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости мерзлой дисперсной среды на основе порошка кварца при влажности 13% в диапазоне температур от -140 до $0\,^\circ$C.

Исследование проводилось на широкополосном диэлектрическом спектрометре BDS Novocontrol Concept 80 в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц и диапазоне температур от -140 до $0\,^\circ$C. Диаграммы Арганда и зависимости ε'' от ω представлены на рис. 1. Результаты определения параметров частотной дисперсии представлены в таблице.

Отметим, что проведенный анализ справедлив для любых значений $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$, так как $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}$ не зависит от $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$, а определяется параметрами α, β и τ на любой частоте.

Для подтверждения правильности полученных результатов по определению параметров в модели Гавриляка–Негами на рис. 2 приведены графики зависимостей ε' и ε'' от частоты ω.

Слабым местом проведенного анализа является использование значений ε'', точность измерения которых обычно ниже, чем точность измерения ε'. Но использование диэлектрического спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 позволяет снизить погрешности при измерениях как ε'', так и ε'.

Параметры частотной дисперсии в модели Гавриляка–Негами для мерзлой дисперсной среды на основе порошка кварца влажностью 13%

t, K	ε_S	ε_∞	α	β	τ, c
153	13.04	0.95	0.30	0.95	$3.03 \cdot 10^{-2}$
173	12.94	1.118	0.24	0.95	$2.50 \cdot 10^{-3}$
193	13.015	1.246	0.24	0.98	$6.49 \cdot 10^{-4}$
213	13.09	1.243	0.26	0.99	$2.70 \cdot 10^{-4}$

Список литературы

[1] *Дебай П.* Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 241 с.
[2] *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Phys. Chem. 1941. V. 9. P. 341.
[3] *Devidson D.W., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1484.
[4] *Havriliak S., Negami S.* // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 14. P. 99.
[5] *Челидзе Т.Л.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. 231 с.
[6] *Лукичёв А.А.* // Известия Самарского научного центра РАН. 2015. Т. 15. № 4. С. 35.
[7] *Андреев Е.В., Богатин А.С., Ковригина С.А., Игнатова Ю.А., Богатина В.Н., Носачев И.О.* // Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы, 2015. № 1. С. 134.
[8] *Волков А.С., Волкова Ю.В.* // Физический вестник Института естественных наук и технологий САФУ. Вып. 14. Архангельск: Кира, 2015. С. 119