

04,09

Анализ диэлектрических спектров с учетом распределения релаксаторов по временам релаксации

© А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2024 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2024 г.

Принята к публикации 11 апреля 2024 г.

Проведен численный анализ особенностей диэлектрических спектров кристаллических веществ, нанесенных на изолирующие подложки, исключающие возможность протекания сквозного тока. Анализ основан на использовании функции распределения чисел релаксаторов по их временам релаксации. Показано, что принципы численного анализа различны для различных типов особенностей диэлектрических спектров. Для анализа особенностей, занимающих узкие частотные диапазоны ($\Delta\omega \leq 1$ порядка величины ω), используется функция Гавриляка–Негами. Для более широких диапазонов ($\Delta\omega \sim 2-3$ порядка) используется усовершенствованная функция Гавриляка–Негами. Для наиболее широких особенностей ($\Delta\omega > 3$ порядков) роль функции распределения играет функция частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$, которая получена экспериментально. Перед использованием эта функция преобразуется в функцию $\varepsilon''(\tau)$, а форма этой функции корректируется по специальному алгоритму.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, комплексная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, распределение Дебая, функция Гавриляка–Негами.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58076.51

1. Введение

Анализ диэлектрических спектров (ДС) сводится к обработке параметров электрического отклика кристаллических и аморфных материалов на воздействие низкочастотного синусоидального электрического поля. Главными и наиболее информативными элементами спектров, несущими максимум информации, в экспериментальном методе диэлектрической спектроскопии являются функции частотной зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого материала $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ (здесь $\omega = 2\pi f$, где f — частота колебаний зондирующего электрического поля, i — мнимая единица) [1–3].

Более конкретно — интерес представляют тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f) = \varepsilon''(f)/\varepsilon'(f)$ и дифференциальная функция плотности распределения времен релаксации по их численным значениям, которая, как будет показано, может быть построена на базе данных о $\varepsilon''(f)$. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f) = \varepsilon''/\varepsilon'$ определяется как отношение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости материала $\varepsilon''(f)$ к ее действительной части $\varepsilon'(f)$. В случае помещения в измерительную ячейку диэлектрического спектрометра образца материала, практически не имеющего энергетических потерь, угол разности фаз между током смещения и прилагаемым к ячейке синусоидальным напряжением равен $\psi = \pi/2$. При этом колебания тока смещения опережают по фазе на данный угол приложенное к ячейке синусоидальное напряжение. В то же

время неидеальный диэлектрик понижает угол разности фаз на величину δ благодаря наличию в образце диэлектрических потерь, так что $\psi = \pi/2 - \delta$. Сокращение потерь сопровождается уменьшением угла δ , сильно различающимся для разных материалов. Достижение возможно меньшего значения угла δ является принципиально важным при использовании таких материалов во многих технических устройствах, и в частности, в высококачественной измерительной аппаратуре.

Последние десятилетия показали, что детальное научное исследование характеристик различных материалов оказывается невозможным без применения методов диэлектрической спектроскопии. Это обстоятельство привело к конструированию и успешному созданию плеяды высококачественных промышленных диэлектрических спектрометров нового поколения. Огромную роль в этом процессе сыграло применение современных наноматериалов и высокоскоростных компьютеров, использующих новейшее программное обеспечение.

Следует отметить, что многие исследовательские работы, содержащие экспериментальные ДС, ограничиваются при анализе релаксационных процессов, обсуждаемых в настоящей статье, распределением Дебая, а возможные причины уширения особенностей ДС обсуждают лишь на качественном уровне. Существуют также расчетные статьи [4–10], посвященные анализу ДС на основе диаграмм Коула–Коула (диаграммы КК), функций Девисона, функций Гавриляка–Негами (функция ГН) и др., но большинство из них основано на математических алгоритмах, сконструированных на базе

эмпирических сведений. Наряду с этим, многие научные статьи по диэлектрической спектроскопии, посвященные анализу функции распределения чисел релаксаторов по их временам, основанные на анализе функции ГН, не содержат последовательного расчета формы и особенностей экспериментальных ДС. Очевидно, что для подобных вычислений требуется корректное использование численных методов расчета, что представляет собой самостоятельную задачу.

Сказанное определило цель настоящей статьи, сводящейся к демонстрации принципа построения модели релаксационных процессов на основе возможностей, открываемых использованием численных методов расчета при анализе ДС. Изложение материала в предлагаемой статье подчинено следующему алгоритму.

1. На начальном этапе конструируемая модель исходит из того, что имеется ДС — частотная зависимость компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, причем предполагается, что какое бы то ни было распределение плотности релаксаторов по временам релаксации отсутствует. Такой вариант соответствует модели Дебая, согласно которой имеется единственное характерное время релаксационной реакции τ_D системы на внешнее зондирующее воздействие, одинаковое для всех релаксаторов. На следующем шаге ставится задача расширения расчетных возможностей модели путем анализа случая с несколькими типами релаксаторов, каждый из которых подчиняется закону распределения Дебая. Например, с двумя типами релаксаторов, времена релаксации τ_{D1} и τ_{D2} которых далеко отстоят друг от друга на временной шкале. Данная задача при анализе ДС решается простым суммированием двух выражений, описывающих распределение Дебая.

2. Следующий этап конструирования модели сводится к введению в рассмотрение взамен δ -функции, фигурирующей в распределении Дебая, уширенного распределения релаксаторов дебаевского типа, сконструированного на базе эмпирических аналитических выражений. Подобное уширенное распределение призвано более адекватно выполнять анализ особенностей реальных ДС.

3. На следующем этапе построения модели вводится в рассмотрение непрерывное распределение релаксаторов по временам релаксации. В этом случае сумма заменяется интегралом, причем под интеграл вводится весовая функция $G(\tau)$, определяющая вклад каждого типа релаксаторов в общий результат. Функция частотной зависимости диэлектрической проницаемости на этом этапе определяется выражением

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{G(t)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \quad (1)$$

4. Дальнейшее усовершенствование предлагаемой модели сводится к конструированию весовой функции, наиболее удобной для расчетов. В частности, с этой целью может быть использована функция распределения

Гавриляка–Негами (ГН) [11–14], имеющая специальные подгоночные параметры τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN} , вариация которых призвана обеспечить совпадение расчета с экспериментом. Однако детальный анализ, проведенный на следующей фазе конструирования предлагаемой расчетной модели, демонстрирует то важное обстоятельство, что выбор подгоночных параметров, обеспечивающих один и тот же результат интегрирования согласно выражению (1), неоднозначен.

5. Важно также то, что применение других типов весовых функций, отличающихся по виду от функции ГН, позволяет получить в процессе интегрирования тот же результат, что и при использовании функции ГН. Данное обстоятельство приводит к выводу о том, что решение обратной задачи поиска $G(\tau)$ — функции распределения релаксаторов по их временам — не является однозначным.

6. Следующий этап посвящен проверке справедливости данного утверждения и сводится к вычислению интеграла согласно выражению (1), которое выполняется для набора различных функции, используемых в качестве весовой функции $G(\tau)$. При этом оказывается, что при выборе практически любой „хорошей“ в математическом смысле аналитической функции $G(\tau)$, интегрирование дает результат, практически совпадающий с той же функцией $G(\tau)$, которая была введена под интеграл как весовая! Такая повторяемость приводит к выводу, что выражение (1) фактически представляет собой вариант формулы фильтрации функции $G(\tau)$, фигурирующей в классическом способе фильтрации функций с помощью δ -функции Дирака [15–18] с той, однако, разницей, что в (1) в качестве фильтрующей функции используется функция Дебая. Разумеется, распределение Дебая, являясь классическим в релаксационной теории, не представляет собой высококачественного фильтра ввиду конечной ширины распределения Дебая и присущей ему асимметрии. Этот факт заставляет корректировать весовую функцию $G(\tau)$ с целью достижения приемлемого совпадения результата интегрирования с экспериментом после фитинга. Данное обстоятельство позволяет программному обеспечению современных диэлектрических спектрометров использовать в качестве функции $G(\tau)$ экспериментальную функцию $\varepsilon''(f)$ с заменой f на τ и получать приемлемый результат после интегрирования и коррекции формы функции $\varepsilon''(\tau)$.

2. Диэлектрические спектры Дебая

На начальном этапе конструируемая расчетная модель исходит из того, что особенности ДС качественно, а во многих случаях и количественно, описываются формулой Дебая [1–3]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + i\omega\tau_D]}, \quad (2)$$

где ω — циклическая частота, τ_D — время релаксации, $\Delta\varepsilon = \varepsilon'_\infty - \varepsilon'_0$, i — мнимая единица.

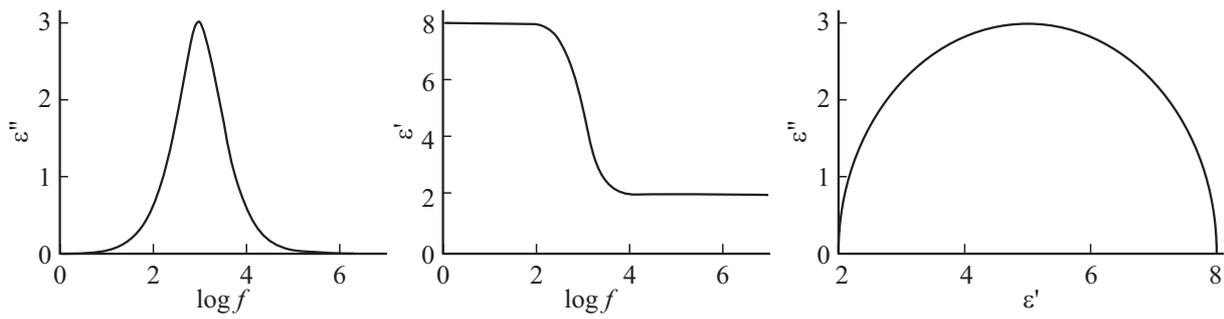


Рис. 1. Частотные зависимости ε'' , ε' и диаграмма Коула–Коула — $\varepsilon''(\varepsilon')$, построенные по формуле (2). $\tau_D = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s.

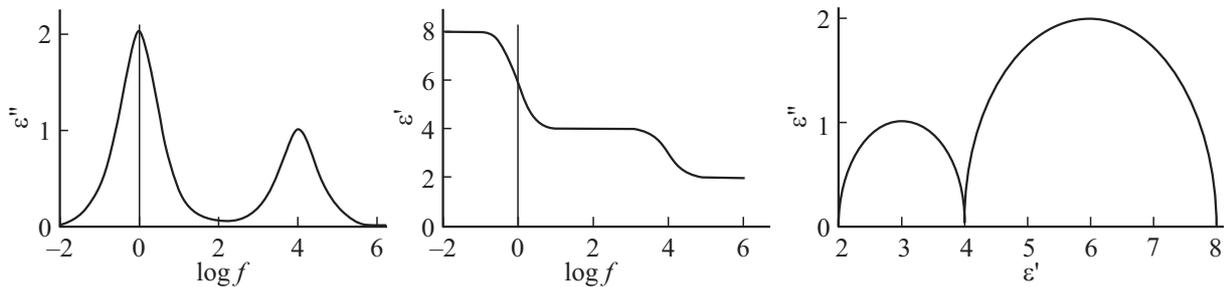


Рис. 2. Частотные зависимости $\varepsilon''(f)$, $\varepsilon'(f)$ и диаграмма Коула–Коула — $\varepsilon''(\varepsilon')$, построенные по формуле (3). $\tau_{D1} = 1.6 \cdot 10^{-1}$ s, $\tau_{D2} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ s.

Наличие одного (или нескольких) максимумов на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$, присутствие ступеньки (нескольких ступенек) для вещественной части $\varepsilon'(f)$ и полуокружности (нескольких полуокружностей) $\varepsilon''(\varepsilon')$ на диаграмме КК соответствует наличию одного (или нескольких) типов релаксаторов. Конкретная физическая природа каждого типа релаксаторов при интерпретации результатов измерения ДС устанавливается на основе анализа всех имеющихся экспериментальных и теоретических сведений об исследуемом материале, включая те, что получены иными методами исследования. Заметим, что каждому отдельному типу релаксаторов ставится в соответствие один отдельный максимум на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$. При этом подразумевается, что существует возможность однозначного выделения в экспериментальных ДС такого максимума согласно критерию Релея.

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены спектры $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/[1 + (\omega\tau_D)^2]$, $\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \omega\tau_D/[1 + (\omega\tau_D)^2]$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$, построенные для частоты $f = \omega/(2\pi)$ в логарифмическом масштабе в соответствии с формулой (2) для одного типа релаксаторов с единственным временем релаксации τ_D . Особенности ДС для этого случая представляют собой соответственно сравнительно узкий (не более одного порядка изменения частоты f) максимум функции $\varepsilon''(f)$, четко выраженную ступеньку такой же ширины на графике функции $\varepsilon'(f)$ и правильную полуокружность диаграммы КК: $\varepsilon''(\varepsilon')$.

Параметры формулы (2) подбираются при анализе таким образом, чтобы построенные расчетные кривые соответствовали по форме экспериментальным кривым и, в частности, чтобы дебаевская частота $f = 1/(2\pi\tau_D)$ совпадала с частотным положением f_{\max} максимума экспериментальной функции $\varepsilon''(f)$. Заметим, что на следующих этапах построения модели взяты значения характерных времен релаксации порядка $1.6 \cdot 10^{-4}$ s (τ_{HN} , τ_D), которые соответствуют частоте 10^3 Hz, лежащей в середине частотного интервала ($10^{-2} - 10^7$ Hz) диэлектрического спектрометра.

На следующем шаге для адекватного описания результатов измерений ДС с двумя максимумами, что соответствует наличию в исследуемом материале двух типов релаксаторов, выражение (2) преобразуется в выражение (3), которое учитывает суперпозицию двух релаксационных процессов с временами релаксации соответственно τ_{D1} и τ_{D2} :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{[1 + (i\omega\tau_{D1})^2]} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{[1 + (i\omega\tau_{D2})^2]}. \quad (3)$$

Кривые $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$, то есть диэлектрические спектры (ДС), построенные согласно выражению (3), приведены на рис. 2. Эти ДС также содержат два узких неперекрывающихся максимума на графике $\varepsilon''(f)$, две ясно различимые ступеньки на графике $\varepsilon'(f)$ и две правильные полуокружности на Коул-Коул — диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$.

3. Анализ ДС на основе эмпирических аналитических выражений

Сравнение результатов расчета ДС в рамках теории Дебая, выполненное на начальном этапе построения модели, с результатами эксперимента показывает, что максимумы и ступеньки на экспериментальных частотных зависимостях $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon'(f)$ оказываются как минимум в полтора раза шире (в логарифмическом масштабе), чем на расчетных кривых, а измеренные диаграммы КК не представляют собой правильных полуокружностей; а именно, „высоты“ полуокружностей экспериментальных диаграмм КК на 10–30% меньше половины их „ширин“. С учетом сказанного для придания большего соответствия результатов расчета результатам измерений на следующем этапе приведенные выше выражения (2) или (3) модифицируются путем использования формулы вида (4) [11,15]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^2]^\beta}. \quad (4)$$

Здесь α и β — варьируемые параметры, лежащие в интервале от 0 до 1 и позволяющие их варьированием подгонять расчетные полуширину и форму особенностей функций $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ под результаты измерений. Опыт показывает, что, хотя выбор значений параметров α и β и их конкретный физический смысл, неоднозначны, выполняемое данным способом усложнение формулы (2), переводящее ее в формулу (4), оказывается полезным при классификации большого набора экспериментальных ДС. И, кроме того, при соответствующем подборе коэффициентов α и β формула (4) может быть применена для представления экспериментальных данных в аналитическом виде наряду с их представлением в виде таблиц и графиков.

4. Анализ ДС на основе функции распределения чисел релаксаторов по временам релаксации

Следующий этап построения расчетной модели характеризуется анализом универсального способа придания соответствия результатов расчета экспериментальным данным. Для этого в рассмотрение вводится функция $G(\tau)$, имеющая физический смысл плотности распределения релаксаторов по временам релаксации для каждого отдельного типа релаксаторов. В этом случае выражение для частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (формула (2)) принимает вид (1). Укажем, что выражения (1) и (2) оказываются тождественными в том случае, если $G(\tau)$ представляет собой δ -функцию Дирака (фильтрующее свойство δ -функции [16]).

Конкретный аналитический вид функции $G(\tau)$ может быть весьма разнообразным, однако при всех возможных вариациях он обязан удовлетворять ряду общих

требований. А именно, функция $G(\tau)$ должна иметь единственный максимум для каждого данного типа релаксаторов. Кроме того, она должна монотонно спадать по обе стороны от своего максимума так, чтобы $\lim[G(\tau)] = 0$ при $\tau \rightarrow 0$ и $\tau \rightarrow \infty$. Такая функция, в принципе, может быть сконструирована даже в виде графика, оцифрована, нормирована и в форме цифрового массива введена в формулу (1) с помощью соответствующего программного пакета. Опыт применения данного подхода показывает, что, варьируя конкретную форму графика предлагаемой функции (ширину, асимметрию, положение на шкале частот), можно добиться хорошего согласия расчета с данными эксперимента.

Поэтому возможность широкой вариации структуры функции $G(\tau)$, адекватно описывающей эксперимент, указывает на отсутствие надежного алгоритма получения информации о структуре $G(\tau)$ путем анализа экспериментальных ДС. А это, в свою очередь, означает, что оптимальная форма $G(\tau)$ должна быть сконструирована на основе дополнительных соображений, например, на базе детального анализа физических механизмов, определяющих конкретные релаксационные процессы в исследуемом материале.

Хотя такой подход и представляется достаточно сложным, он, как убеждает практика, оказывается вполне выполнимым. Однако в ходе применения приводимых здесь вычислительных алгоритмов естественным образом возникает вопрос о том, что должно быть использовано в качестве начального вида функции $G(\tau)$? В качестве ответа на данный вопрос может быть предложено большое разнообразие вариантов. Рассмотрим некоторые из них более подробно.

5. Функция Гавриляка–Негами $g_{\text{HN}}(\tau)$

Один из вариантов заключается в использовании в качестве весовой функции $G(\tau)$ функцию ГН — $g_{\text{HN}}(\tau)$ [11], аналитическое выражение которой описывается следующей формулой:

$$g_{\text{HN}}(\tau) = \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}\right)^{\beta_{\text{HN}}\alpha_{\text{HN}}} \sin(\beta_{\text{HN}}\Theta)}{\pi\tau \left(\left(\frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}\right)^{2\alpha_{\text{HN}}} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}\right)^{\alpha_{\text{HN}}} \cos(\pi\alpha_{\text{HN}}) + 1 \right)^{\frac{\beta_{\text{HN}}}{2}}}, \quad (5)$$

где

$$\Theta = \arctan \left(\frac{\sin(\pi\alpha_{\text{HN}})}{\left(\frac{\tau}{\tau_{\text{HN}}}\right)^{\alpha_{\text{HN}}} + \cos(\pi\alpha_{\text{HN}})} \right)$$

и $0 \leq \Theta \leq \pi$.

Здесь α_{HN} и β_{HN} представляют собой варьируемые параметры, отвечающие за полуширину и асимметрию особенности в виде максимума графика функции $g_{\text{HN}}(\tau)$, а τ_{HN} — обеспечивает положение максимума на частотной шкале.

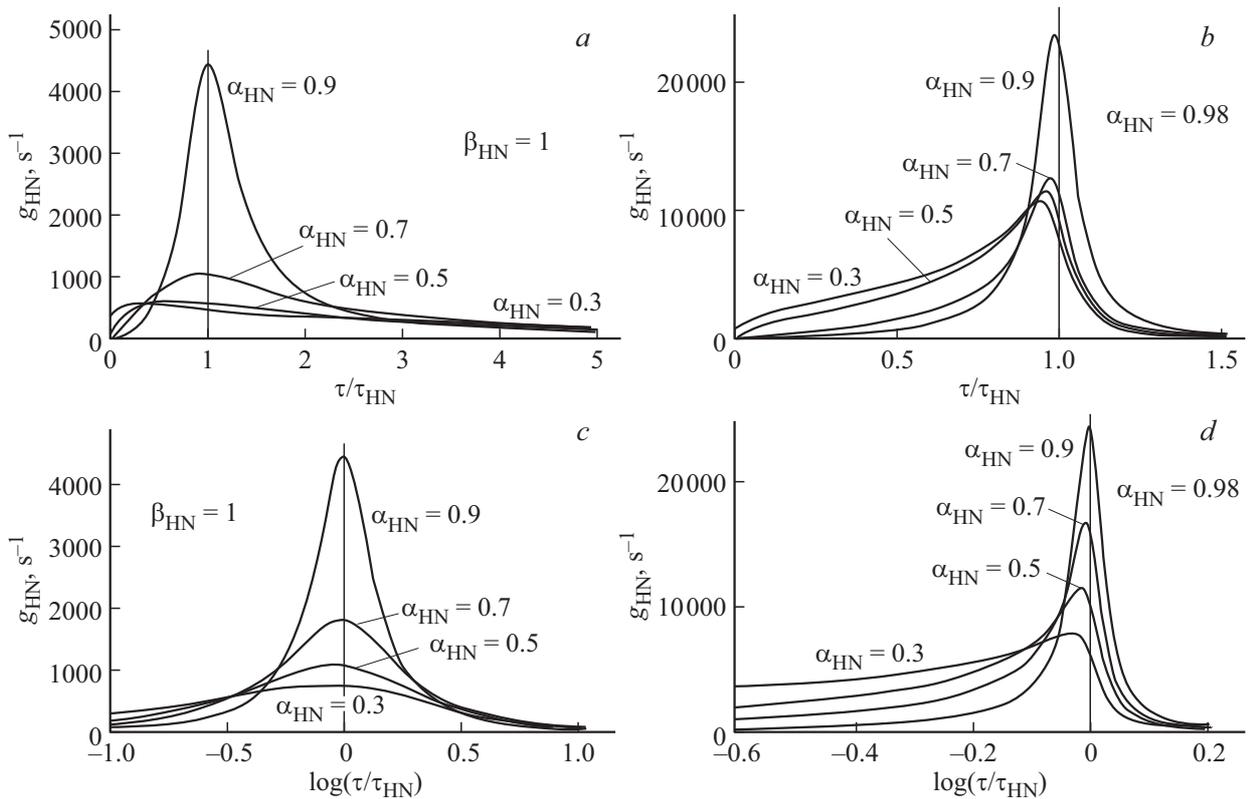


Рис. 3. Функции Гавриляка–Негами в линейном $g_{\text{HN}}(\tau/\tau_{\text{HN}})$ (*a* и *b*) и логарифмическом $g_{\text{HN}}(\log \tau/\tau_{\text{HN}})$ (*c* и *d*) масштабах при разных значениях коэффициентов α_{HN} и β_{HN} . $\tau_{\text{HN}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ с.

Недостаток применения данного варианта весовой функции состоит в том, что функция ГН (5) содержит лишь два варьируемых параметра: α_{HN} и β_{HN} , что, вообще говоря, существенно ограничивает возможности изменения ее формы при анализе экспериментальных данных.

В качестве иллюстрации на рис. 3 представлена серия графиков функции $g_{\text{HN}}(\tau)$ (в линейном и логарифмическом масштабах), соответствующая некоторому набору значений варьируемых параметров α_{HN} и β_{HN} . Графики показывают, что отклонение параметра α_{HN} от 1 в меньшую сторону активизирует в расчетной модели медленные релаксаторы, то есть приводит к росту относительного вклада медленных релаксаторов с большими временами релаксации (рис. 3, *a*). Наоборот, отклонение в меньшую сторону другого параметра, а именно, отклонение параметра β_{HN} от 1 в сторону меньших значений, активизирует быстрые релаксаторы, то есть приводит к росту относительного вклада быстрых релаксаторов с короткими временами релаксации (рис. 3, *b*).

Таким образом, прямая задача расчета вида ДС решается путем подстановки функции (5) в выражение (1) для различных значений параметров α_{HN} и β_{HN} , лежащих в пределах от 0 до 1 и обеспечивающих наилучшее согласие результата интегрирования с экспериментом. Обратная задача — нахождение оптимальной формы функции $g_{\text{HN}}(\tau)$ — может быть решена, например, мно-

гократным решением прямой задачи с варьированием указанных параметров и постепенным уточнением их значений в направлении поиска наилучшего согласия результатов расчета с результатами измерений.

На рис. 4 представлены результаты влияния описанной выше вариации параметров α_{HN} и β_{HN} на вид особенностей ДС. Сопоставление результатов расчета ДС по формуле (1), содержащей распределение релаксаторов в виде функции ГН, с распределением Дебая (2) показывает, что расчетные особенности ДС со сравнительно малой временной (и, соответственно, частотной) шириной ($\tau/\tau_{\text{HN}} \approx 0.6$ при $\alpha_{\text{HN}} = 0.9$, $\beta_{\text{HN}} \approx 1$) смещены в максимуме в низкочастотную область приблизительно на 1 kHz относительно точки ($\tau/\tau_{\text{HN}} = 1$) (рис. 4, *a*). При этом 65% массива релаксаторов оказываются смещенными в сторону больших времен, то есть в низкочастотную область. В то же время более широкие на временной (и, соответственно, частотной) шкале расчетные особенности ДС ($\tau/\tau_{\text{HN}} \approx 2.5$, $\alpha_{\text{HN}} < 0.7$, $0 < \beta_{\text{HN}} < 1$) еще более смещены в низкочастотную область: на 1.7 kHz относительно точки ($\tau/\tau_{\text{HN}} = 1$). При этом уже 85% массива времен релаксаторов оказываются смещенными в сторону больших времен. Данный эффект связан с недостаточно быстрым спадом функции ГН в сторону больших времен релаксации, то есть эта функция имеет непропорционально большую величину при временах, больших τ_{HN} . При этом вариации величины α_{HN} в сторо-

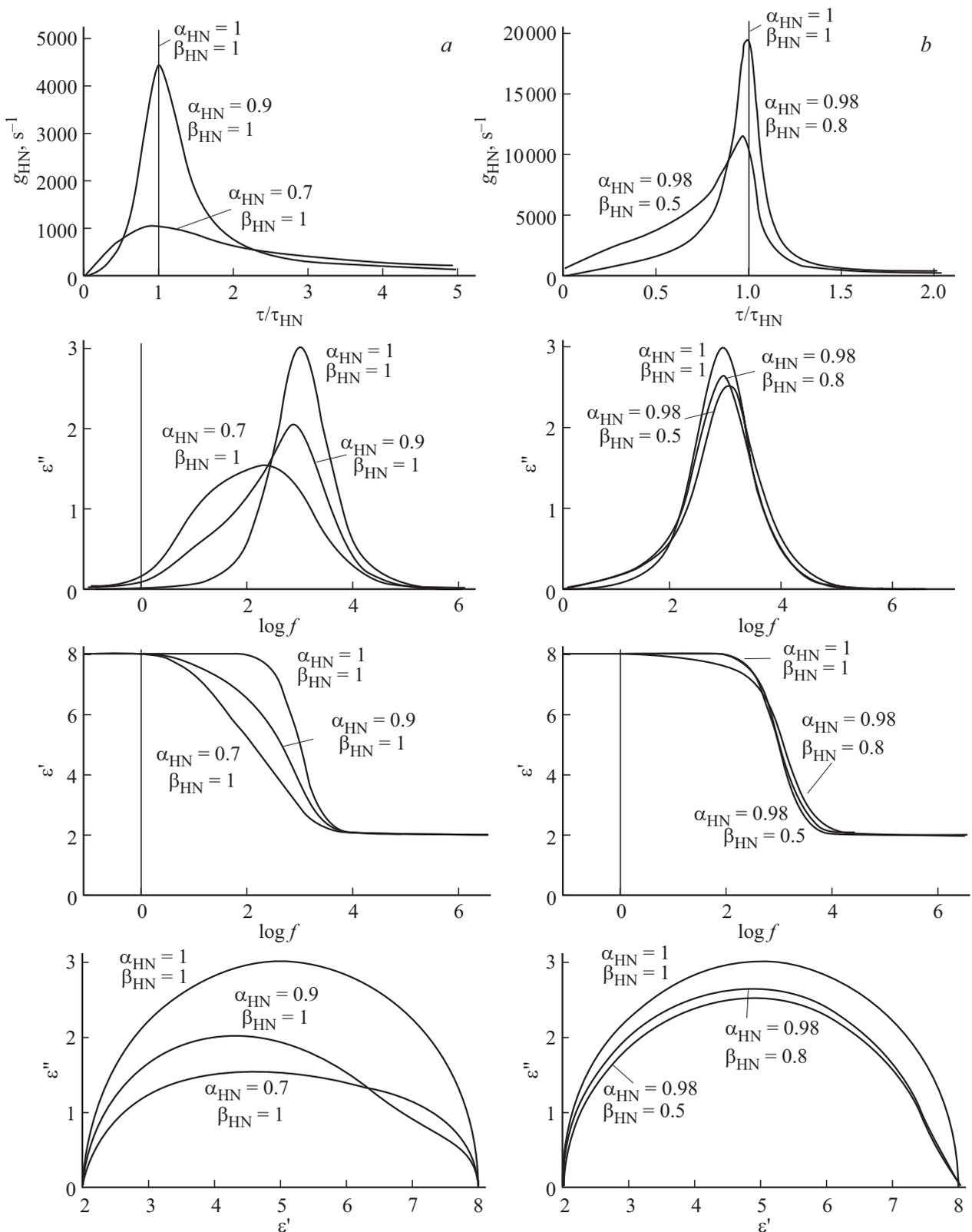


Рис. 4. а) Функция ГН ($\tau_{HN} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_{HN} = 0.9, \beta_{HN} = 1$ и $\alpha_{HN} = 0.7, \beta_{HN} = 1$) и построенные с ее помощью по формуле (1) частотные зависимости $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и диаграммы КК $\epsilon''(\epsilon')$ с единственной особенностью ДС. Кривые для частотных зависимостей даны в сравнении с расчетными кривыми по формуле 2): $\alpha_{HN} = 1, \beta_{HN} = 1$. б) Функция ГН ($\tau_{HN} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_{HN} = 0.98, \beta_{HN} = 0.8$ и $\alpha_{HN} = 0.98, \beta_{HN} = 0.5$) и построенные с ее помощью по формуле (1) частотные зависимости $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и диаграммы КК $\epsilon''(\epsilon')$ с одной особенностью ДС. Кривые для частотных зависимостей даны в сравнении с расчетными кривыми по формуле (2): $\alpha_{HN} = 1, \beta_{HN} = 1$.

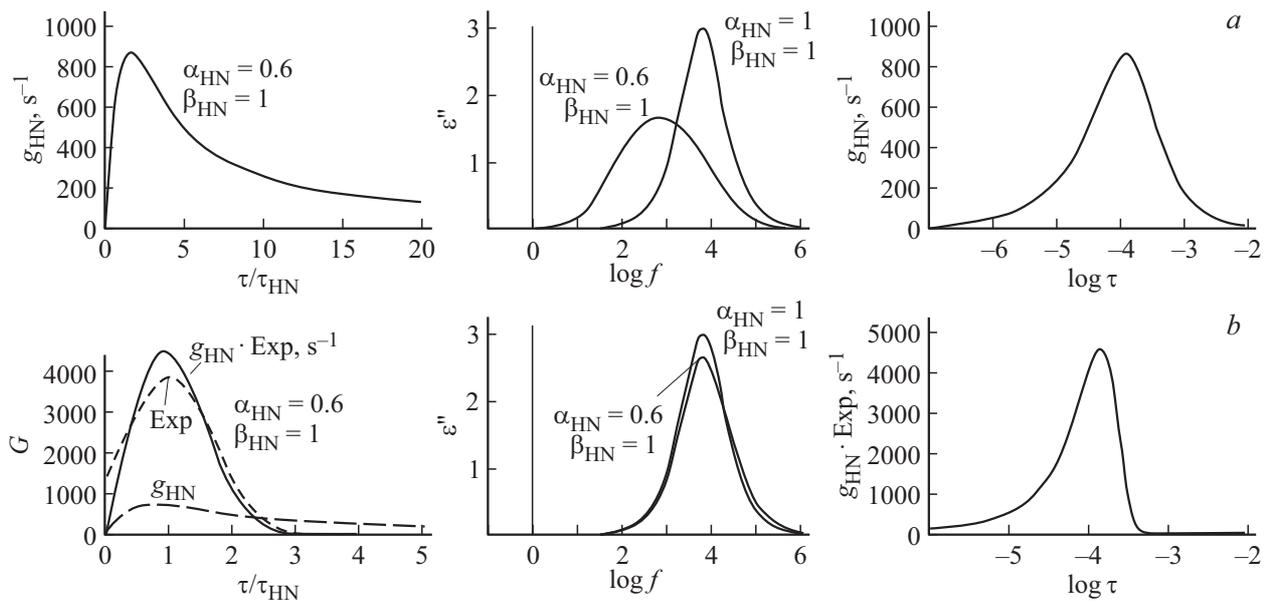


Рис. 5. Результаты расчета по формуле (1) мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$ с учетом функции распределения g_{HN} ($\tau_{HN} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_{HN} = 0.6$, $\beta_{HN} = 1$) — *a*, и усовершенствованной функцией $G(\tau) = g_{HN} \cdot \exp[(\tau - \eta)/\gamma]^2$ ($\eta = 2 \cdot \tau_{HN}$, $\gamma = 3 \cdot \tau_{HN}$) — *b*. Кривые для расчетных зависимостей $\epsilon''(f)$ даны в сравнении с расчетными кривыми по формуле (2): $\alpha_{HN} = 1$, $\beta_{HN} = 1$. Функции распределения представлены в линейном и логарифмическом масштабах.

ну её уменьшения до значений $\alpha_{HN} = 0.5$ и $\alpha_{HN} = 0.3$ (что может потребоваться на этапе фитинга) приводят к неприемлемому результату: дебаевская частота $f = 1/(2\pi\tau_{HN})$ оказывается на порядок более высокой, чем частота f_{\max} максимума рассчитанных особенностей ДС.

С другой стороны расчеты показывают, что уменьшение величины второго варьируемого параметра β_{HN} при высоком постоянном значении α_{HN} приводит к радикально иному результату расчета. Например, при $\alpha_{HN} = 0.98$ и $\beta_{HN} = 0.5$ (и тем более при $\beta_{HN} = 0.3$) рассчитанные при интегрировании по формуле (1) особенности ДС, уширяясь (рис. 4, *b*), смещаются по максимуму не в низкочастотную, а в высокочастотную область (область коротких времен) по отношению к распределению Дебая; то же имеет место и для 90% общего массива релаксаторов.

В связи со сказанным возникает естественная мысль использовать одновременное варьирование обоих параметров α_{HN} и β_{HN} для получения наилучших результатов фитинга расчетных кривых на экспериментальные. Однако этот метод обладает тем принципиальным недостатком, что обеспечение согласия результатов расчета с экспериментальными результатами путем одновременного варьирования параметров α_{HN} и β_{HN} достигается для широких (вдвое по сравнению с дебаевской шириной) особенностей ДС при различных комбинациях численных значений данных параметров, что порождает неопределенность результатов фитинга. А именно, остается без ответа важный вопрос: является ли конкретная комбинация параметров α_{HN} и β_{HN} и давае-

мое ею распределение $g_{HN}(\tau)$ физически обоснованным или же оно неадекватно эксперименту ввиду указанной неоднозначности. Из сказанного следует, что описанный выше метод решения обратной задачи поиска функции $G(\tau)$ распределения релаксаторов путем многократного решения прямой задачи содержит неоднозначность получаемого результата.

6. Усовершенствованная функция ГН

С учетом сказанного выше разумно рассмотреть более продвинутый вариант получения приемлемого согласия расчета и эксперимента путем использования в качестве функции $G(\tau)$ усовершенствованной функции ГН. Усовершенствование сводится к умножению функции (5) на гауссову экспоненту с введением двух дополнительных подгоночных параметров η и γ : $G(\tau) = g_{HN}(\tau) \cdot \exp[(\tau - \eta)^2/\gamma^2]$. Такое умножение позволяет подавлять значения функции $G(\tau)$ на больших временах $\tau > \tau_{HN}$, обеспечивая ей практически симметричную форму. На рис. 5 для сравнения приведены результаты расчетов по формуле (1) для функций $g_{HN}(\tau)$ — *a*) и $g_{HN}(\tau) \cdot \exp[(\tau - \eta)^2/\gamma^2]$ — *b*). Оказывается, что использование симметричного вида функции распределения $G(\tau)$ с полушириной τ_{HN} ($\tau_{HN} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_{HN} = 0.6$, $\beta_{HN} = 1$, $\eta = \tau_{HN}$, $\gamma = 0.7 \cdot \tau_{HN}$) позволяет избежать низкочастотного сдвига результатов расчета от точки $\tau/\tau_{HN} = 1$ и вернуть расчетные особенности ДС в высокочастотную область, получив для их частотного положения значительно лучшее согласие с частотой Дебая $f = 1/(2\pi\tau_{HN})$ (рис. 5, *b*). Однако

при этом сами расчетные особенности ДС продолжают обладать после интегрирования таким же неадекватно узким частотным диапазоном, как и само распределение Дебая. И лишь при весьма значительном расширении заявленной при интегрировании области распределения релаксаторов ($\tau_{\text{HN}} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_{\text{HN}} = 0.6$, $\alpha_{\text{HN}} = 0.1$, $\eta = 2 \cdot \tau_{\text{HN}}$, $\gamma = 3 \cdot \tau_{\text{HN}}$) удается в расчете получить близкую к экспериментальной ширину особенностей ДС.

Еще раз обратим внимание на то обстоятельство, что адекватный эксперименту результат — широкие особенности ДС и разумное положение максимума — получен в данном варианте с помощью усовершенствованной функции $G(\tau) = g_{\text{HN}}(\tau) \cdot \exp[(\tau - \eta)^2/\gamma^2]$, качественно отличной от предыдущего варианта $G(\tau) = g_{\text{HN}}(\tau)$. Это дополнительно подтверждает вывод о неоднозначности решения обратной задачи поиска функции $G(\tau)$.

На рис. 5 функция $G(\tau)$ представлена как зависимость от τ/τ_{HN} и от $\log(\tau)$. Обратим внимание на то важное обстоятельство, что эта функция не только используется в расчете при интегрировании по формуле (1), но и в логарифмическом масштабе практически совпадает по форме с самим результатом расчета частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$, но представленным в зеркальном отражении горизонтальной оси графика!

Указанное сходство имеет разумное объяснение. А именно, сравнительно узкий по частоте контур функции Дебая $\varepsilon''(f)$, играющий под интегралом (1) роль фильтрующей функции (аналогично фильтрующему свойству δ -функции Дирака), после интегрирования по формуле (1) вычерчивает контур графика функции $G(\tau)$, но только в направлении, зеркальном по отношению к исходному. Зеркальное представление возникает по той причине, что $\omega = 1/\tau$ и $\log(\tau) = -\log(\omega)$.

7. Использование в качестве функции $G(\tau)$ модифицированных результатов измерения $\varepsilon''(f)$

На заключительном этапе построения заявленной математической модели в качестве варианта поиска $G(\tau)$ используется массив экспериментальных данных по значениям мнимой части функции частотной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$. Такой метод базируется на том факте, что экспериментальная функция $\varepsilon''(f)$ несет в себе в скрытом виде информацию о скорости реакции колебательной системы на внешнее синусоидальное воздействие, то есть о плотности распределения времен релаксации системы по частотной (и, тем самым, по временной) шкале. Отсюда следует, что после замены f на τ ($f = 1/2\pi\tau$) функция $\varepsilon''(\tau)$ может быть использована (после ее нормировки) как затравочная функция для ее применения в выражении (1) в качестве $G(\tau)$ — функции распределения релаксаторов по их временам.

Функция Дебая, имея малую полуширину, может быть успешно использована как фильтрующая функция, но только для достаточно широких по сравнению с ней особенностей ДС. Тем не менее, сравнение результатов такого расчета с экспериментальными данными показывает, что у рассчитанного максимума высота меньше, а частотная ширина больше, чем у экспериментального максимума. Поэтому необходима коррекция функции распределения релаксаторов по временам: например, надо уменьшить число низкочастотных релаксаторов и увеличить число релаксаторов средних и высоких частот. Таким образом, применение функции Дебая, которая является асимметричной (в отличие от используемых обычно фильтров в виде симметричных приближений к δ -функции Дирака), вынуждает на этапе подгонки к эксперименту уточнять параметры функции $\varepsilon''(\tau) = G(\tau)$ до наилучшего совпадения расчета по формуле (1) с экспериментальными данными. Программное обеспечение современных диэлектрических спектрометров решает эту задачу численными методами. Искомая функция $G(\tau)$, предоставляемая спектрометром, имеет вид массива данных, по которым можно построить графики этой функции, как в линейном, так и в логарифмическом масштабах. Еще раз заметим, что для широких по частотному диапазону особенностей ДС экспериментальная функция $\varepsilon''(f)$ и рассчитанная функция $G(\tau)$, будучи представлены в логарифмических масштабах, зеркально практически совпадают друг с другом.

8. Заключение

Таким образом, из выполненных в представленной работе расчетов вытекает вывод о том, что обратная задача, заключающаяся в поиске вида функции $G(\tau)$ распределения релаксаторов по их временам, не имеет однозначного решения.

В качестве хорошего приближения на предварительном этапе поиска вида функции $G(\tau)$ в выражении (1) может быть использована функция ГН для узких по сравнению с распределением Дебая экспериментальных особенностей ДС. Для более широких особенностей ДС необходимо использование усовершенствованной функции (например, $g_{\text{HN}} \cdot \exp$). И, наконец, для наиболее широких особенностей ДС в качестве $G(\tau)$ разумный результат дает применение экспериментальной функции $\varepsilon''(f)$ с заменой f на τ . После этого функция $\varepsilon''(\tau)$ может быть использована как затравочная функция (6) для использования в выражении (1) с последующей коррекцией ее формы.

Кроме сказанного, нельзя упускать из виду еще одну причину уширения особенностей ДС, в качестве которой могут выступать процессы затухания амплитуды релаксационных осцилляций в конкретной физической среде, обусловленные потерей колебательной энергии.

Разумеется, выявление комплекса физических причин, определяющих конкретный вид особенностей экспери-

ментальных ДС, возможно лишь при углубленной интерпретации результатов измерений с привлечением всех имеющихся дополнительных сведений об исследуемом материале: типе, свойствах и концентрации различных примесей, степени дефектности изучаемого материала и т. п.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М. Прохоров. Диэлектрические измерения. Сов. энциклопедия, М. (1988). Т. 1. С. 700.
- [2] А.А. Волков, А.С. Прохоров. ФТП **46**, 8, 657 (2003).
- [3] R. Richert. Adv. Chem. Phys. **156**, 101 (2015).
- [4] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Оптика и спектроскопия **124**, 2, 206 (2018).
- [5] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев. Оптика и спектроскопия **125**, 3, 364 (2018).
- [6] Ю.А. Гусев. Основы диэлектрической спектроскопии. Казань (2008). С. 112.
- [7] D.N. Chausov. Liq. Cryst. Appl. **18**, 3, 45 (2018).
- [8] A.M. Maharramov, R.S. Ismailova, M.A. Nuriyev, A.A. Nabiyeu. Plastics **1**, 1 (2019).
- [9] Д.С. Аниконов, Д.С. Коновалова. Сиб. мат. журн. **43**, 5, 987 (2002).
- [10] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **99**, 4, 341 (1941).
- [11] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. **14**, 99 (1966).
- [12] Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко. Наука Юга России **14**, 4, 35 (2018)
- [13] Р.О. Перфильев, Г.Д. Копосов, А.С. Волков. Вестн. Северного Федерального ун-та им. М.В. Ломоносова (2017). С. 155–156.
- [14] К.Г. Боголицын, С.С. Хвиюзов, А.С. Волков, Г.Д. Копосов, М.А. Гусакова. Журн. физ. химии **93**, 2, 307 (2019).
- [15] P.A.M. Dirac. Lectures on Quantum Field Theory, N.Y. (1967) P. 234.
- [16] П.А.М. Дирак. Принципы квантовой механики. Мир, М. (1968) С. 481.
- [17] А.Н. Колмогоров, С.В. Фомин. Элементы теории функций и функционального анализа. Наука М.(1968) С. 496.
- [18] И.М. Гельфанд, Г.Е. Шилов. Обобщенные функции и действия над ними. Гос. изд.-во физ.-мат. лит-ры (1959) С. 472.

Редактор Т.Н. Василевская