

ОБОБЩЕННЫЙ ОБРАТНЫЙ ФОРМАТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ОБРАБОТКЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ*

Разработан новый способ представления диэлектрических спектров – обобщенный обратный формат (ООФ), являющийся нетривиальным усовершенствованием широко распространенного для анализа диэлектрических спектров обратного формата (*modulus format*). Введение дополнительного параметра Δ (в данном случае – вещественного, хотя случай комплексного Δ , несомненно, представляет большой интерес и, возможно, будет являться предметом будущих исследований) дает целый ряд новых возможностей. За счет избыточности информации, которую мы намеренно создали, удалось значительно продвинуться в решении некоторых важных задач. Данное обобщение позволяет улучшить точность нахождения всех подгоночных параметров за счет контролируемого смещения спектра как в область низких, так и в область высоких частот. Резонансное поведение функции диэлектрической проницаемости при определенных значениях параметра Δ позволило значительно повысить точность нахождения подгоночных параметров $\epsilon(0)$ и $\epsilon(\infty)$ и выделить из сложного диэлектрического спектра функцию релаксации $R(j\omega)$, осуществить аппроксимацию которой значительно проще, нежели непосредственно обрабатывать исходные данные.

Введение

Важным этапом любого спектроскопического исследования является анализ полученных экспериментальных данных. Зачастую качественное описание спектров представляет собой непростую задачу. Важно не только добиться хорошего фитинга (подгонки), но и обосновать выбор используемой аппроксимирующей функции.

В отличие от узких резонансных пиков поглощения, где можно пренебречь формой линии, в диэлектрической спектроскопии (см. работы [1]) мы имеем широкие (несколько декад частот) спектры, в которых основная часть информации содержится в крыльях (рис. 1). Рассматривая диэлектрические спектры, мы будем иметь в виду, прежде всего, частотные зависимости вещественной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой $\epsilon''(\omega)$ частей комплексной проницаемости. $\epsilon''(\omega)$ называют фактором потерь, а $\epsilon'(\omega)$ – дисперсией диэлектрической проницаемости.

Часто выражение для комплексной диэлектрической проницаемости (без учета проводимости) может быть записано в виде

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + R(j\omega)}, \quad (1)$$

что позволяет значительно упростить обработку диэлектрических спектров. Здесь $\epsilon_{\infty} \equiv \epsilon(\infty)$ – значение диэлектрической проницаемости на высоких час-

* Работа проведена при поддержке российского фонда «Научный потенциал высшей школы». Код проекта РНП 2.1.1.4012.

тогах; $\varepsilon_s \equiv \varepsilon(0)$ – значение диэлектрической проницаемости на низких частотах; $R(j\omega)$ – комплексная функция релаксации, удовлетворяющая следующим граничным условиям: $\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} R(j\omega) = 0$, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Re} R(j\omega) = \infty$, $\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Im} R(j\omega) = 0$,

$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Im} R(j\omega) = \infty$. При $R(j\omega) = j\omega\tau$ выражение (1) описывает модель Дебая

[3]; при $R(j\omega) = (j\omega\tau)^v$ получается известная функция Коула–Коула [2] и т.д. Очевидно, что осуществить аппроксимацию функции $R(j\omega)$ значительно удобнее, нежели непосредственно обрабатывать исходные данные. Но для того чтобы выделить из спектра функцию релаксации, необходимо найти параметры $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ с большой точностью, что не удастся осуществить традиционными способами.

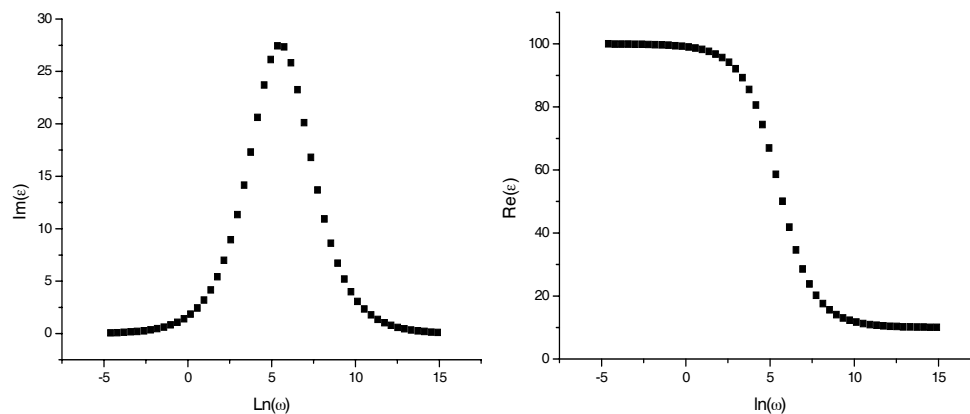


Рис. 1 Частотные зависимости мнимой и вещественной частей комплексной диэлектрической проницаемости функции Коула–Коула [2]

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^v}; v = 0,7, \tau = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}, \varepsilon_{\infty} = 10, \Delta\varepsilon = 90, \omega = 0,01 \dots 3 \cdot 10^6 \text{ Гц}$$

Одной из принципиальных трудностей является ограниченное частотное окно. На сегодняшний день большинство диэлектрических измерений проводится в диапазоне от 10^{-3} Гц до сотен ГГц. Поэтому сложно изучать процессы, не лежащие целиком в данном частотном окне. Диэлектрические измерения на низких частотах (менее 10^{-3} Гц) связаны с большими затратами времени и требуют оборудования высокой точности, которое должно оставаться стабильным в течение длительного периода времени эксперимента. В связи с этим экспериментаторы пытаются избежать диэлектрических измерений на частотах ниже 0,01 Гц. Это «природное» ограничение на низкочастотный предел экспериментального частотного «окна» может привести к ситуации, когда в мнимой части комплексной проницаемости можно видеть только высокочастотную часть низкочастотного отклика. И невозможно определить, то ли это «хвост» низкочастотного, невидимого процесса, у которого пик потерь располагается ниже низкочастотной границы экспериментального «окна», то ли это просто низкочастотная дисперсия (под низкочастотной дисперсией понимается возрастание диэлектрической проницаемости на низ-

ких частотах, что, по-видимому, связано с наличием проводимости с дробным показателем степени). Поэтому есть необходимость использовать метод, который помог бы отличить низкочастотную дисперсию от «хвоста» скрытого релаксационного процесса.

Диэлектрические измерения на высоких частотах тоже имеют свои принципиальные трудности. На частотах выше 10 МГц обычно применяется импульсная спектроскопия. Проблемы, возникающие при создании коротких импульсов с малым фронтом и срезом, накладывают естественные ограничения на высокие частоты. Помимо этого, часто приходится делать Фурье-преобразование (т.к. отклик системы во временной области описывается очень сложными функциями), что, очевидно, вносит дополнительные ошибки.

1. Обратный (Modulus) формат

Для извлечения дополнительной информации из сложного диэлектрического спектра исследователи разрабатывают различные форматы представления диэлектрических данных [1, 4, 5]. Например, если пик диэлектрических потерь в обычном представлении не виден из-за сильной проводимости или ярко выраженного эффекта электродной поляризации, бывает полезно представить данные в обратном (*Modulus*) формате. Данный формат достаточно широко используется для представления и обработки диэлектрических данных и предусматривает исследование ϵ^{-1} .

$$M(j\omega) = \frac{1}{\epsilon(j\omega)}. \quad (2)$$

Некоторые объяснения свойств этого формата можно найти в работах [5–7]. Рассмотрим основные достоинства и недостатки данного способа представления данных.

Основные особенности обратного (*Modulus*) формата

Достоинства:

1. *Инвариантность.* Пусть мы имеем один релаксационный процесс, а соответствующая функция комплексной проницаемости может быть записана в форме

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + R(j\omega)}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ представляет электрическую прочность диэлектрика; $R(j\omega)$ – комплексную функцию, описывающую релаксационный процесс. Обратное значение комплексной проницаемости в *Modulus* формате может быть выражено в следующей форме:

$$\frac{1}{\epsilon(j\omega)} = \frac{1 + R(j\omega)}{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}R(j\omega)} = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_s\epsilon_{\infty}} \frac{1}{1 + \lambda R(j\omega)} \equiv \frac{1}{\epsilon_{\infty}} + \frac{\Delta\epsilon_{inv}}{1 + \lambda R(j\omega)}. \quad (4)$$

Выражение $\Delta\epsilon_{inv} = \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_{\infty}}$ определяет «обратное» (в том смысле, что для *Modulus* формата) значение электрической прочности (которое всегда от-

рицательно, поскольку $\varepsilon_s > \varepsilon_\infty$), $\lambda = \varepsilon_\infty / \varepsilon_s$ определяет фактор смещения. Можно перенормировать первоначальные параметры подгонки и представить выражение (4) в инвариантной форме по отношению к первоначальному выражению (3):

$$\frac{1}{\varepsilon(j\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{inv}}{1 + \lambda R(j\omega)} \equiv \frac{1}{\varepsilon_\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{inv}}{1 + \tilde{R}(j\omega)}. \quad (5)$$

2. *Смещение в область ВЧ.* Существенной особенностью *Modulus* формата является смещение всего спектра в область высоких частот из-за неравенства $\varepsilon_s \gg \varepsilon_\infty$. Фактор смещения для члена $(j\omega\tau)^V$, входящего в функцию $R(j\omega)$, определяется следующим образом:

$$\lambda\tau^V \equiv \tilde{\tau}^V, \quad \tilde{\tau} = \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \right)^{-V} \tau. \quad (6)$$

Недостатки:

1. *Неконтролируемое* смещение определенной величины в область высоких частот (высокочастотный процесс может быть *не виден* в данном формате).
2. *Трудности* с нахождением параметров $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$ (данные параметры становятся малыми величинами).
3. Достоверный анализ пика поглощения, который виден наполовину и меньше, *невозможен*.

2. Обобщенный обратный формат (ООФ)

Недостатки *Modulus* формата подтолкнули нас на создание и изучение возможностей данного интересного формата.

$$GMF(j\omega) = \frac{1}{\varepsilon(j\omega) + \Delta}. \quad (7)$$

Введение дополнительного параметра Δ (в нашем случае – вещественного, хотя случай комплексного Δ , несомненно, представляет большой интерес и, возможно, будет являться предметом наших будущих исследований) дает целый ряд *новых* возможностей. За счет избыточности информации, которую мы намеренно создали (Δ – «наш» внешний параметр, который мы меняем, как захотим), удалось значительно продвинуться в решении некоторых важных задач.

Основные особенности ООФ

Достоинства:

1. *Инвариантность.* Пусть мы имеем один релаксационный процесс, а соответствующая функция комплексной проницаемости может быть записана в форме (1). Значение комплексной проницаемости в ООФ может быть выражено в следующей форме:

$$\frac{1}{\varepsilon(j\omega) + \Delta} = e_\infty + \frac{\Delta e}{1 + \lambda R(j\omega)}; e_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty + \Delta}; \Delta e = \frac{1}{\varepsilon_s + \Delta} - \frac{1}{\varepsilon_\infty + \Delta}; \lambda = \frac{\varepsilon_\infty + \Delta}{\varepsilon_s + \Delta}. \quad (8)$$

Очевидно, что данное представление имеет инвариантный вид. А параметр λ определяет фактор смещения.

2. **Контролируемое** смещение в область высоких или низких частот. Существенным достоинством ООФ является **контролируемое** смещение всего спектра в область высоких частот (при $\Delta \rightarrow -\varepsilon_\infty + |\delta|, \delta \rightarrow 0$) или низких частот (при $\Delta \rightarrow -\varepsilon_s + |\delta|, \delta \rightarrow 0$). Фактор смещения для члена $(j\omega\tau)^v$, входящего в функцию $R(j\omega)$, определяется следующим образом:

$$\lambda \cdot \tau^v \equiv \tilde{\tau}^v, \tilde{\tau} = \left(\frac{\varepsilon_s + \Delta}{\varepsilon_\infty + \Delta} \right)^{-v} \tau. \quad (9)$$

Рассмотрим возможности данного формата на простом примере. На рисунке 2 изображены вещественная и мнимая части комплексной проницаемости функции Коула–Коула, причем характерное время релаксации велико (пик поглощения не виден, поэтому отличить данную функцию Коула–Коула от низкочастотной дисперсии в обычном представлении невозможно). Начальная частота измерений равна 0,01 Гц, а измерения на более низких частотах практически плохо реализуемы, следовательно, распознать функцию Коула–Коула с помощью другого прибора практически невозможно.

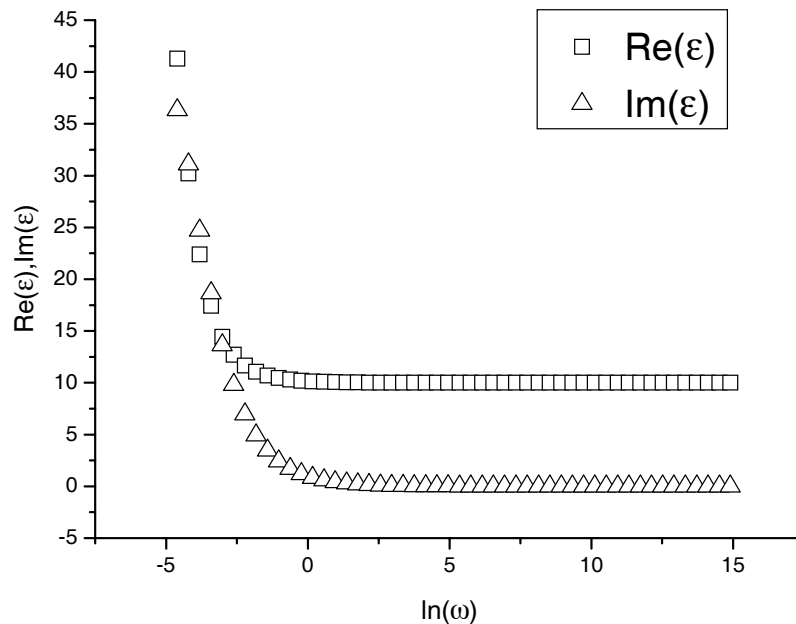


Рис. 2 Вещественная и мнимая части комплексной проницаемости функции Коула–Коула:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^v}, v = 0,9, \tau = 2000 \text{ с}, \varepsilon_\infty = 10, \Delta\varepsilon = 90, \omega = 0,01 \dots 3 \cdot 10^6 \text{ Гц}$$

Попытка распознать данную функцию в *Modulus* формате заканчивается неудачно (рис. 3). Смещение в область ВЧ слишком мало.

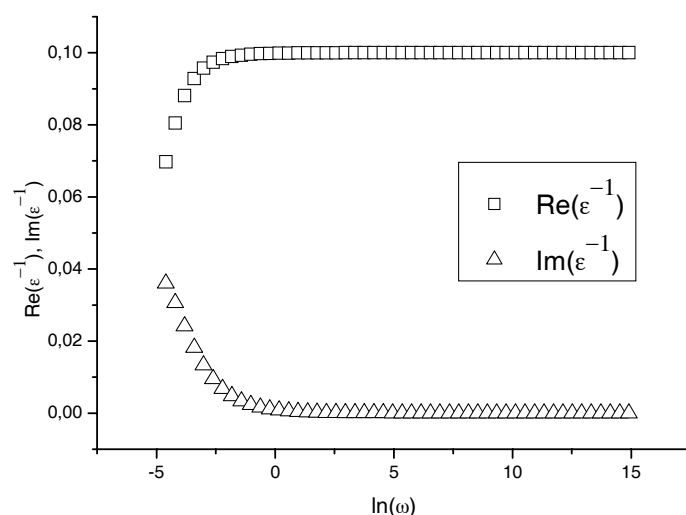


Рис. 3 Искомая функция Коула–Коула в *Modulus* формате.
(График выглядит как функция низкочастотной дисперсии. Распознать функцию Коула–Коула в данном формате не удастся)

На рисунке 4 анализируемая функция Коула–Коула представлена в ООФ. Она четко распознана за счет *контролируемого* смещения в область высоких частот.

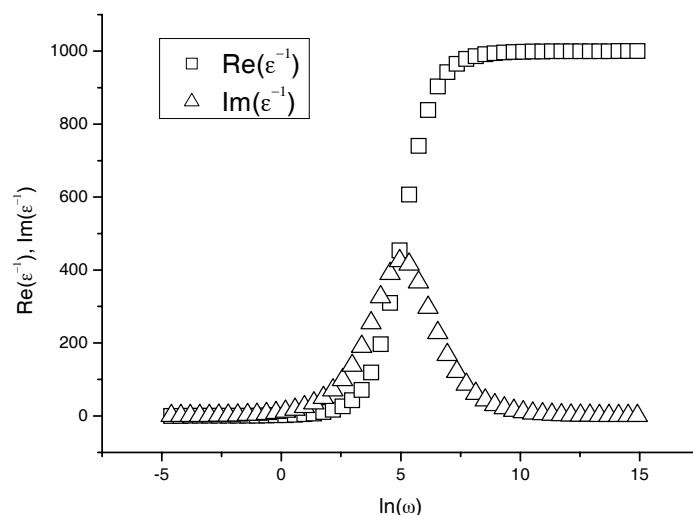


Рис. 4 Искомая функция Коула–Коула в ООФ.
(Функция распознана за счет контролируемого смещения в область ВЧ)

Аналогично можно рассмотреть случай, когда функция не распознается в обычных форматах из-за того, что пик поглощения лежит в области высоких частот, не доступных для данного прибора, и требует контролируемого смещения в область низких частот.

Таким образом, данный формат позволяет **расширить** частотное окно как в область низких, так и в область высоких частот (можно узнать поведение диэлектрической проницаемости на частотах, *не доступных* для данного

прибора). Это *полезно*, т.к. измерения на очень низких (или на очень высоких) частотах обычно *трудоемкие* и *дорогостоящие*.

3. *Нахождение $\epsilon_s, \epsilon_\infty$. «Искусственный резонанс».* Важным моментом анализа диэлектрических спектров является независимая (от остальных значений подгоночных параметров) оценка предельных значений ϵ_s и ϵ_∞ . Знание этих параметров позволяет выделить из сложного диэлектрического спектра функцию $R(j\omega)$, представляющую собой сумму степенных выражений (см. работы [8, 9]). Осуществить ее фитинг (подгонку) значительно проще, чем непосредственно обрабатывать зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Применение ООФ позволяет **многократно** увеличить точность нахождения параметров $\epsilon_s, \epsilon_\infty$. Этого удастся достичь за счет явления «искусственного резонанса».

Суть явления. Рассмотрим следующую функцию:

$$f(\Delta) = \frac{\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\epsilon + \Delta}\right)}{\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\epsilon + \Delta}\right)}, \quad (10)$$

где $\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^v}$, $v = 0,9$, $\tau = 0,1$ с, $\epsilon_\infty = 10$, $\epsilon_s = 100$, $\omega = 0,01 \dots 3 \cdot 10^6$ Гц.

При $\Delta \rightarrow -\epsilon_\infty + |\delta|$, $\delta \rightarrow 0$ функция (10) возрастает на высоких частотах, а при $\Delta \rightarrow -\epsilon_\infty - |\delta|$, $\delta \rightarrow 0$, данная функция убывает на ВЧ. Если $\Delta = -\epsilon_\infty$, функция (10) выходит на асимптотическое значение (рис. 5). Таким образом, поведение данной функции сильно меняется вблизи $\Delta = -\epsilon_\infty$ (за счет малого Δ можно сильно воздействовать на функцию), что и позволило нам назвать данное явление «искусственным резонансом». Осуществляя соответствующие итерации, можно найти параметр ϵ_∞ с большой точностью.

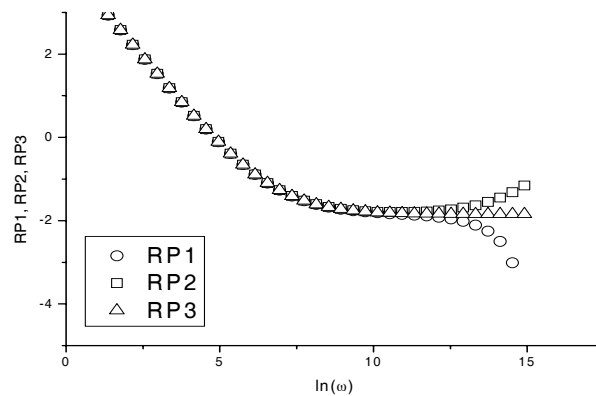


Рис. 5 Функции $RP1 = f(\Delta = -\epsilon_\infty - 0,013)$, $RP2 = f(\Delta = -\epsilon_\infty + 0,013)$, $RP3 = f(\Delta = -\epsilon_\infty)$ обозначены кружками, квадратиками и треугольниками, соответственно. Поведение функции (10) резко меняется вблизи $\Delta = -\epsilon_\infty$, что позволяет найти параметр ϵ_∞ с большой точностью

Аналогично можно определить параметр ε_s . Функция испытывает «резонанс» вблизи $\Delta = -\varepsilon_s$ (рис. 6).

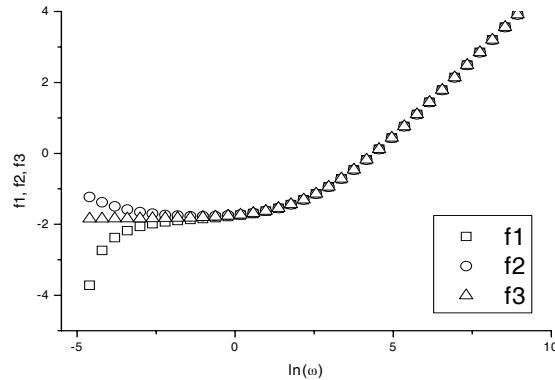


Рис. 6 Функции $f1 = f(\Delta = -\varepsilon_s + 0,03)$, $f2 = f(\Delta = -\varepsilon_s - 0,03)$, $f3 = f(\Delta = -\varepsilon_s)$ обозначены кружками, квадратиками и треугольниками, соответственно.

Поведение функции (10) резко меняется вблизи $\Delta = -\varepsilon_s$, что позволяет найти параметр ε_s с большой точностью

Явление «искусственного резонанса» легко подтверждается аналитически. Ниже приведены расчеты для функции Коула–Коула. Представим функцию Коула–Коула ($\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^v}$) в ООФ:

$$\frac{1}{\varepsilon + \Delta} = e_\infty + \frac{e_\infty - e_s}{1 + \lambda(j\omega\tau)^v}; e_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty + \Delta}; e_s = \frac{1}{\varepsilon_s + \Delta}; \lambda = \frac{e_s}{e_\infty}.$$

Полученный результат преобразуем в формате отношения [7]:

$$\frac{\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(j\omega) + \Delta}\right)}{\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(j\omega) + \Delta}\right)} = A + B\omega^v + C\omega^{-v}; A = \frac{e_s - e_\infty}{(e_s + e_\infty) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi v}{2}\right)};$$

$$B = \frac{e_\infty \lambda(\tau)^v}{(e_s - e_\infty) \sin\left(\frac{\pi v}{2}\right)}; C = \frac{e_s}{(e_s - e_\infty) \sin\left(\frac{\pi v}{2}\right) \lambda(\tau)^v}.$$

Пусть $\Delta = -\varepsilon_\infty - \delta$, $\delta \rightarrow 0$, $\delta > 0$. Легко показать, что $A, B, C < 0$; $B \rightarrow 0$, $A, C \rightarrow \text{const}$.

При $\Delta = -\varepsilon_\infty + \delta$, $\delta \rightarrow 0$, $\delta > 0$ очевидно, что $A, C < 0$, $B > 0$; $B \rightarrow 0$, $A, C \rightarrow \text{const}$. Таким образом, параметр B меняет знак при $\Delta = -\varepsilon_\infty \pm \delta$, что позволяет определить параметр ε_∞ с большой точностью (рис. 5). Аналогич-

ные рассуждения можно привести для случая $\Delta = -\varepsilon_s \pm \delta, \delta \rightarrow 0, \delta > 0$, что позволяет значительно увеличить точность нахождения параметра ε_s (рис. 6).

Таким образом, применение данного формата для нахождения параметров $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$ позволяет значительно уменьшить относительную ошибку (рис. 7, 8).

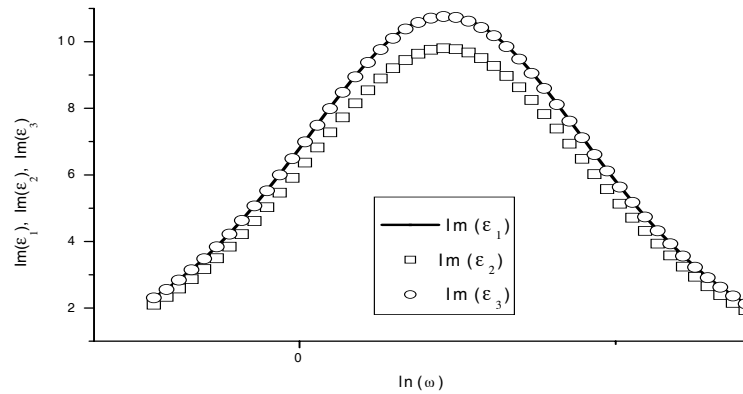


Рис. 7 Мнимая часть модельной функции Коула–Коула

На рисунке 7 мнимая часть модельной функции Коула–Коула $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^v}$, $v = 0,3, \tau = 0,01$ с, $\varepsilon_\infty = 10, \varepsilon_s = 100, \omega = 0,01 \dots 3 \cdot 10^6$ Гц

обозначена сплошной линией. Мнимая часть функции Коула–Коула ε_2 с найденными обычным способом параметрами $\varepsilon_8 = 13,5, \varepsilon_s = 95,2$ обозначена квадратиками (относительная ошибка $\delta = 1,3\%$). Мнимая часть функции Коула–Коула ε_3 с параметрами $\varepsilon_8 = 9,99, \varepsilon_s = 99,7$, найденными при помощи ООФ, обозначена кружками (относительная ошибка $\delta = 0,05\%$). Параметры τ и v брались одинаковыми во всех трех случаях. Применение ООФ уменьшает относительную ошибку в 26 раз!

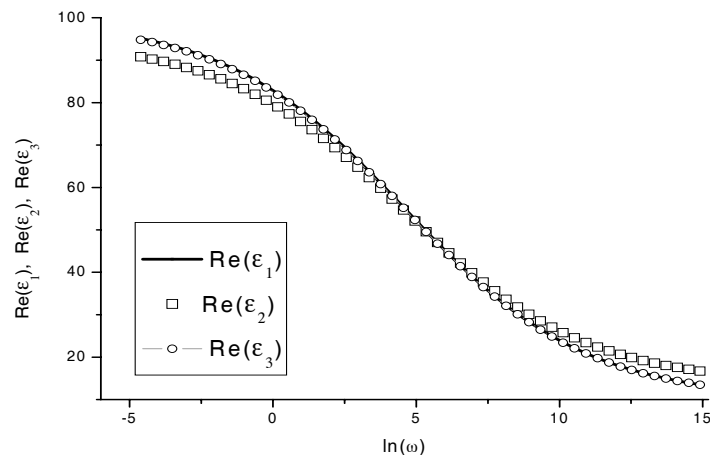


Рис. 8 Реальная часть модельной функции Коула–Коула

$$\text{Реальная часть модельной функции Коула–Коула } \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^v},$$

$v = 0,9$, $\tau = 0,01$ с, $\varepsilon_{\infty} = 10$, $\varepsilon_s = 100$, $\omega = 0,01 \dots 3 \cdot 10^6$ Гц обозначена сплошной линией. Реальная часть функции Коула–Коула ε_2 с найденными обычным способом параметрами $\varepsilon_8 = 13,5$, $\varepsilon_s = 95,2$ обозначена квадратиками (относительная ошибка $\delta = 5,1\%$). Реальная часть функции Коула–Коула ε_3 с параметрами $\varepsilon_8 = 9,99$, $\varepsilon_s = 99,7$, найденными при помощи ООФ, обозначена кружками (относительная ошибка $\delta = 0,38\%$). Параметры τ и v брались одинаковыми во всех трех случаях. Применение ООФ уменьшает относительную ошибку в 14 раз!

Заключение

Заканчивая данную статью, полезно подчеркнуть основные особенности обобщенного обратного формата, которые, по-видимому, помогут исследователям более качественно обрабатывать диэлектрические спектры:

1. Инвариантность рассмотренного метода позволяет описывать данные известными аппроксимирующими функциями.

2. Применение обобщенного обратного формата помогает детектировать и описывать пики диэлектрических потерь, не лежащие целиком в доступном диапазоне частот, благодаря *контролируемому* смещению спектра как в область низких, так и в область высоких частот.

3. Явление «искусственного резонанса» позволяет найти подгоночные параметры ε_s , ε_{∞} с большой точностью и выделить из сложного диэлектрического спектра функцию релаксации $R(j\omega)$, осуществить аппроксимацию которой значительно проще, нежели непосредственно обрабатывать исходные данные.

Список литературы

1. **Jonscher, A. K.** Universal Relaxation Law / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1996. – 352 p.
2. **Cole, K. S.** Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics / K. S. Cole // Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9. – P. 341–351.
3. **Debye, P.** Polar Molecules / P. Debye. – N. Y. : Wiley, 1929. – 425 p.
4. **Jonscher, A. K.** Dielectric Relaxation in Solids / A. K. Jonscher. – L. : Chelsea Dielectric Press, 1983. – 457 p.
5. **Davidson, D. W.** Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycerol, and n-Propanol / D. W. Davidson // Journal of Chemical Physics. – 1951. – V. 19. – P. 1484–1490.
6. **Havriliak S.** A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems / Havriliak S. // Journal of Polymer Science. – 1966. – V. 14. – P. 99–117.
7. **Осокин С. И.** Распознавание и анализ фрактальных моделей в диэлектрической релаксации : дис. ... канд. ф.-м. наук / С. И. Осокин – Казань, 2004. – 139 с.
8. **Nigmatullin, R. R.** Theory of dielectric relaxation in non-crystalline solids: from a set of micromotions to the averaged collective motion in the mesoscale region / R. R. Nigmatullin // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2005. – V. 358. – P. 201–215.
9. **Nigmatullin, R. R.** Is there a geometrical/physical meaning of the fractional integral with complex exponent? / R. R. Nigmatullin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – V. 351. – P. 2888–2899.